This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Informazioni su questo libro

Si tratta della copia digitale di un libro che per generazioni è stato conservata negli scaffali di una biblioteca prima di essere digitalizzato da Google nell'ambito del progetto volto a rendere disponibili online i libri di tutto il mondo.

Ha sopravvissuto abbastanza per non essere più protetto dai diritti di copyright e diventare di pubblico dominio. Un libro di pubblico dominio è un libro che non è mai stato protetto dal copyright o i cui termini legali di copyright sono scaduti. La classificazione di un libro come di pubblico dominio può variare da paese a paese. I libri di pubblico dominio sono l'anello di congiunzione con il passato, rappresentano un patrimonio storico, culturale e di conoscenza spesso difficile da scoprire.

Commenti, note e altre annotazioni a margine presenti nel volume originale compariranno in questo file, come testimonianza del lungo viaggio percorso dal libro, dall'editore originale alla biblioteca, per giungere fino a te.

Linee guide per l'utilizzo

Google è orgoglioso di essere il partner delle biblioteche per digitalizzare i materiali di pubblico dominio e renderli universalmente disponibili. I libri di pubblico dominio appartengono al pubblico e noi ne siamo solamente i custodi. Tuttavia questo lavoro è oneroso, pertanto, per poter continuare ad offrire questo servizio abbiamo preso alcune iniziative per impedire l'utilizzo illecito da parte di soggetti commerciali, compresa l'imposizione di restrizioni sull'invio di query automatizzate.

Inoltre ti chiediamo di:

+ *Non fare un uso commerciale di questi file* Abbiamo concepito Google Ricerca Libri per l'uso da parte dei singoli utenti privati e ti chiediamo di utilizzare questi file per uso personale e non a fini commerciali.

+ *Non inviare query automatizzate* Non inviare a Google query automatizzate di alcun tipo. Se stai effettuando delle ricerche nel campo della traduzione automatica, del riconoscimento ottico dei caratteri (OCR) o in altri campi dove necessiti di utilizzare grandi quantità di testo, ti invitiamo a contattarci. Incoraggiamo l'uso dei materiali di pubblico dominio per questi scopi e potremmo esserti di aiuto.

+ *Conserva la filigrana* La "filigrana" (watermark) di Google che compare in ciascun file è essenziale per informare gli utenti su questo progetto e aiutarli a trovare materiali aggiuntivi tramite Google Ricerca Libri. Non rimuoverla.

+ *Fanne un uso legale* Indipendentemente dall'utilizzo che ne farai, ricordati che è tua responsabilità accertati di farne un uso legale. Non dare per scontato che, poiché un libro è di pubblico dominio per gli utenti degli Stati Uniti, sia di pubblico dominio anche per gli utenti di altri paesi. I criteri che stabiliscono se un libro è protetto da copyright variano da Paese a Paese e non possiamo offrire indicazioni se un determinato uso del libro è consentito. Non dare per scontato che poiché un libro compare in Google Ricerca Libri ciò significhi che può essere utilizzato in qualsiasi modo e in qualsiasi Paese del mondo. Le sanzioni per le violazioni del copyright possono essere molto severe.

Informazioni su Google Ricerca Libri

La missione di Google è organizzare le informazioni a livello mondiale e renderle universalmente accessibili e fruibili. Google Ricerca Libri aiuta i lettori a scoprire i libri di tutto il mondo e consente ad autori ed editori di raggiungere un pubblico più ampio. Puoi effettuare una ricerca sul Web nell'intero testo di questo libro da `http://books.google.com`

Stanford University Libraries
3 6105 004 146 044

.5
.91

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

STAMPATO NELLA TIPOGRAFIA FAILLI
Roma — Via della Consolazione, 64

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXXV - VOL. XXXV - 1905

PARTE PRIMA

ROMA
PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89

142171

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 14 Marzo 1905).

Errera G. e **Casardi E.** — Derivati dell'indandione p. 1
Oddo G. — Sul dicanfochinone e l'isodicanfochinone » 12
Oddo G. e **Colombano A.** — Sulla solanina estratta dal Solanum sodomaeum di Linneo . . . . . » 27
Oddo G. e **Cusmano G.** — Clorurazione dell'alcool propilico normale . . . . . » 46
Oddo G. e **Puxeddu E.** — Sui 5.azoeugenoli e la loro costituzione . . . . . » 55
Oddo G. e **Puxeddu E.** — Sul 5.aminoeugenolo . » 74
Pappada N. — Sulla coagulazione dell'acido silicico colloidale . . . . . » 78
Sachs F. — Sull'azione dei composti organomagnesiaci misti su ammine terziarie . . . . . » 87
Rendiconti della Società Chimica di Roma . . nn. 1, 2 e 3

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 3 Aprile 1905).

Rossi E. — Di un nuovo metodo per la preparazione degli ossidi d'azoto e conseguentemente dell'acido nitrico dall'aria compressa per via elettrica . . . p. 89
Romeo G. — Su alcuni eteri nitro benzilici . . » 111
Romeo G. e **Marchese C.** — Prodotti di riduzione del di-p.nitrobenzil-malonitrile . . . . . » 121
Carrara G. e **D'Agostini L.** — Sulle forze elettromotrici fra alcuni metalli e soluzioni dei loro sali in acqua e in alcool metilico . . . . . » 132
Balbiano L. e **Angeloni L.** — Sul 1.3.dimetilciclo-esano derivante dall'acido canforico . . . . . » 144
Angeli A. e **Angelico F.** — Nuove reazioni di nitrossile (biossiammoniaca) . . . . . » 152
Levi-Bianchini L. — Sul punto critico di soluzioni saline diluite . . . . . » 160

Bellucci I. — Sull'acido platinico (esa-ossi-platinico) p. 163
Rendiconti della Società Chimica di Roma . . . nn. 4 e 5

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 29 Aprile 1905).

Padoa M e **Galeati D.** — Sulle diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee p. 181
Padoa M. — Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora . . . . . » 191
Padoa M. — Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora . . . . . » 202
Antony U. e **Magri G.** L'idrogeno solforato liquido come solvente . . . . . » 206
Lévites S. — Osservazioni intorno ad una nota di Bruni e Savarè . . . . . » 226
Chilesotti A. e **Rozzi A.** — Sulla determinazione elettrolitica del molibdeno . . . . . » 228
Salvadori R. — Reazione dell'ammoniaca col carburo di calcio commerciale . . . . . » 236
Bellucci I. e **Parravano N.** — Contributo allo studio dei composti stannici . . . . . » 241
Maselli C. — Sulla determinazione di alcune idrazidi » 267
Ulpiani C. — Per la sintesi dei nitro eteri. . . . » 273
Rendiconti della Società Chimica di Roma . . . nn. 6 e 7

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 30 maggio 1905).

Levi M. G. e **Voghera M.** — Alcune elettrolisi in acetone e in piridina . . . . . p. 277
Pellizzari G. e **Cantoni C.** — Azione del bromuro di cianogeno sull'idrazina . . . . . » 291

Bruni G. — Breve risposta ad alcune osservazioni del sig. Levites . . . . . p. 302
Marino L. — Sul sesquisolfato di iridio e i suoi allumi » 303
Murano F. — Sulla determinazione quantitativa della lecitina nei vinaccioli e nei vini. . . . . » 314
Levi M. G. e **Bettoni V.** — La funzione del catalizzatore nel processo Deacon per la preparazione del cloro . » 320
Bellucci I. — Sui composti solfocianici del palladio. » 343
Zoppellari I. — Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. Studio dei non elettroliti in soluzione . . . . . » 355
Schiff U. — Fosfato cromico cristallizzato . . . . » 368
Rendiconti della Società Chimica di Roma . . . . . n. 8

FASCICOLI V e VI.

(Pubblicati il 24 Giugno 1905).

Pellizzari G. e **Soldi A.** — Derivati alifatici del triazolo 1.2.4. . . . . p. 373
Schiff U. — Sulla formazione della protocatecanilide. » 388
Levi M. G. — Sopra la passività del nickel . . » 391
Rimini E. — Sulla miristicina . . . . . » 406
Mazzucchelli A. — Determinazione del potenziale elettrolitico dei sali cromosi (Sull'equilibrio elettrochimico tra varie forme di ossidazione. II) . . . . . » 417
Bruni G. e **Manuelli A.** — Sull'esistenza di ioni e di molecole idrate in soluzione. . . . . » 448
Plancher G. e **Tornani E.** — Sopra alcune condensazioni pirroliche . . . . . » 461
Quartaroli A. — Sulla dissociazione graduale dell'acido mellitico . . . . . » 470
Mazzara C. e **Borgo A.** — Nuove ricerche intorno al dicloropirrolo ed al diclorodibromopirrolo. . . . » 477
Funaro A. e **Barboni I.** — Sulla lecitina del vino » 486

Gasparini O. — Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche p. 501
Roncagliolo C. — Derivati idrazinici dell'o-amidobenzaldeide . . . . . » 510
Pellini G. — La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi . . . . . » 514
Rendiconti della Società Chimica di Roma . . nn. 9 e 10

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Derivati dell'indandione.

Nota di G. ERRERA e E. CASARDI.

(*Giunta il 17 luglio 1904*).

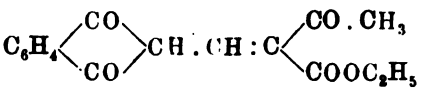
Come fu accennato da uno di noi in una nota preliminare inserita in questa Gazzetta [1], l'indandione si condensa facilmente coll'etere etossimetilenacetacetico. La reazione avviene meglio se al consueto etilato sodico si sostituisce il carbonato di sodio in soluzione acquosa. Dopo molti tentativi ci siamo attenuti al modo di operare seguente che ci diede i risultati migliori.

Grammi 5 di indandione (1 molecola) si disciolgono in 100 cm^3 di una soluzione di carbonato sodico contenente 14 grammi del sale anidro (4 molecole circa) e al liquido così ottenuto si aggiungono grammi 6,4 di etere etossimetilenacetacetico (1 molecola) agitando bene. Accompagnata da notevole riscaldamento avviene la separazione di una sostanza voluminosa di color bruno violaceo che malgrado la apparenza, dovuta ad impurezze, fu riconosciuta per il sale sodico del metenilbisindandione [2]. Dal liquido filtrato, dopo riposo di un paio d'ore, si ottiene per aggiunta di acido cloridrico e con buon rendimento (grammi 7,5) una sostanza rossa oleosa che solidifica rapidamente. La purificazione che si può ottenere cristallizzando il prodotto dalla benzina sola, o addizionata

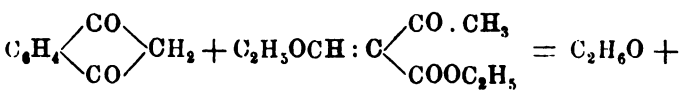
(1) Questa Gazzetta, 22, II, 330 (1902).
(2) Ibid., 33, I, 417 (1903).

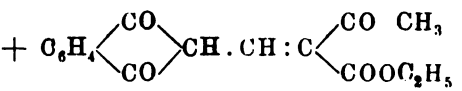
d'etere di petrolio, è accompagnata da perdite perchè avviene una lenta, ma continua decomposizione.

Etere indandionmetenilacetacetico



L'etere che si è formato in virtù della nota reazione





cristallizza in aghi gialli che alla luce arrossano e fondono a 117°-118°. L'analisi diede i risultati seguenti:

I. Da gr. 0,2340 di sostanza si ottennero gr. 0,1109 d'acqua e gr. 0,5759 di anidride carbonica.

II. Da gr. 0,2324 di sostanza si ottennero gr. 0,1072 d'acqua e gr. 0,5758 di anidride carbonica.

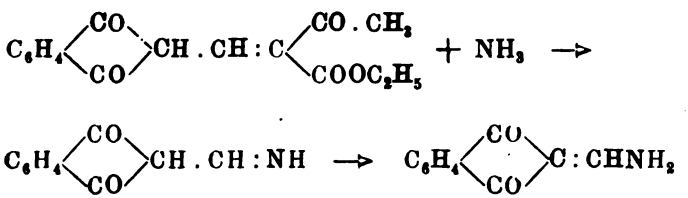
III. Da gr. 0,2312 di sostanza si ottennero gr. 0,1102 d'acqua e gr. 0,5677 di anidride carbonica.

E in cento parti

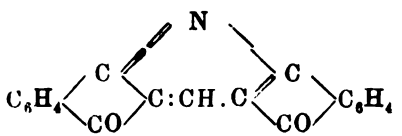
	Trovato			Calcolato per $C_{16}H_{14}O_6$
	I	II	III	
C	67,12	67,57	66,97	67,13
H	5,27	5,12	5,29	4,89
O	27,61	27,31	27,74	27,97

E' una sostanza poco stabile che si altera spontaneamente; se la si discioglie nell'alcool e quindi si scaccia il solvente a bagno maria, non rimane che una massa bruna, sciropposa, incristallizzabile. E' insolubile nell'acqua, molto solubile nell'alcool, meno nella benzina, pochissimo nell'etere di petrolio. Si discioglie assai facilmente nelle basi con colore giallo bruno dando i sali corrispondenti.

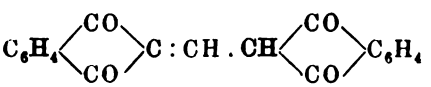
Da una sostanza così costituita ci saremmo aspettati una facile eliminazione d'acqua tra il metile ed un gruppo CO del residuo dell'indandione, e quindi il passaggio ad un corpo appartenente al gruppo del fluorene, ma tutti i tentativi riuscirono finora infruttuosi. Nè miglior fortuna ebbero quelli diretti ad ottenere un derivato della piridina; la sostanza si discioglie è vero nella ammoniaca acquosa e dopo un certo tempo si nota la separazione abbondante di un composto ben cristallizzato, ma esso non è altro che l'amidometilenindandione già descritto nella memoria citata e che rappresenta un prodotto di scissione della molecola.



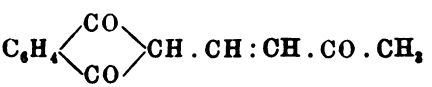
Una scissione della molecola avviene pure se si riscalda la sostanza con acetato di ammonio ed acido acetico. Risulta l'α-diorbenzilenonpiridina (loco citato).



cui formazione si può facilmente spiegare con quella intermearia del metenilbisindandione.



Indandionmetenilacetone



L'etere indandionmetenilacetacetico si decompone facilmente per opera delle basi, se infatti lo si fa bollire per qualche tempo

con soda, o potassa diluita, e quindi si acidifica, si ottiene un precipitato giallo bruno che si purifica nel miglior modo lavandolo con etere acetico finchè abbia assunto un color giallo puro, e cristallizzandolo dall'etere acetico stesso. L'analisi conduce alla formula dell'indandionmetenilacetone.

Da gr. 0,2588 di sostanza si ottennero gr. 0 1181 d'acqua e gr. 0,6916 di anidride carbonica.

E in cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3$
C	72,88	72,89
H	5,07	4,67
O	22,05	22,44

Per quanto riguarda il rendimento, da gr. 30 dell'etere si ottennero gr. 18 di prodotto grezzo, e da questo gr. 9 di chetone puro cristallizzato.

L'indandionmetenilacetone cristallizza in aghi color giallo d'oro che fondono a 177°-178°; è quasi insolubile nell'acqua e si discioglie poco anche negli altri solventi ordinari. Colle basi dà sali colorati in rosso che si separano cristallizzati quando si concentri fortemente la soluzione. Nemmeno da esso siamo riusciti ad eliminare acqua ed a passare al gruppo del fluorene; avviene invece facilmente la trasformazione in un derivato piridico.

Concentrando fortemente l'etere acetico di lavatura del chetone si separa una sostanza rossa, che pare si alteri facilmente poichè se si cerca di ricristallizzarla il suo punto di fusione si va innalzando, man mano che la sua solubilità diminuisce. Per cristallizzazione dall'acido acetico si finì per ottenere degli aghi rossi setacei che malgrado la loro apparenza di sostanza unica si poterono separare, mediante trattamento con potassa diluita a leggiero calore, in due porzioni, l'una facilmente, l'altra difficilmente solubile. Quest'ultima fu riconosciuta per metenilbisindandione [1], la prima, dopo decoloramento del liquido con carbone animale fu riprecipitata per aggiunta di acido cloridrico sotto forma di una sostanza voluminosa giallastra. Per cristallizzazione dall'acido acetico si ottennero

[1] La ragione della poca solubilità del metenilbisindandione nella potassa, sta nel fatto che il suo sale potassico è anch'esso assai difficilmente solubile (v. Gazzetta, 33, I, 417)

degli aghetti splendenti color giallo d'oro che fondono a 267,5 e che ci riserbiamo di studiare se ci sarà possibile preparare la sostanza in maggior quantità.

Anidride dell'indandionmetenilacetondiossima

L'indandionmetenilacetone reagisce assai facilmente colla idrossilamina anche in soluzione acida: se infatti lo si fa bollire con cloridrato di idrossilamina in eccesso in soluzione acquoso-alcoolica, esso si discioglie rapidamente dando un liquido rosso cupo che però si va facendo poco a poco più chiaro. Contemporaneamente dal liquido ancora caldo si deposita una sostanza cristallizzata in aghi, che contiene cloro e che è forse un composto di addizione col cloridrato di idrossilamina. Il detto composto viene filtrato alla pompa, lavato con alcool acquoso, disciolto nella potassa, riprecipitato con un acido e cristallizzato dall'acqua alcoolica. Si ottengono così delle foglioline gialle contenenti una molecola d'acqua di cristallizzazione che si elimina facilmente già ad una temperatura inferiore ai 100°. L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2850 di sostanza risultarono gr. 0,1422 d'acqua e gr. 0,6696 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2031 di sostanza si svilupparono cm³ 19,8 di azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione ridotta a zero di 761,7 mm.

Gr. 0,2850 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0208 d'acqua.

E in cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{10}O_3N_2 + H_2O$
C	64,08	63,93
H	5,54	4,92
N	11,13	11,48
O	19,25	19,67
H_2O	7,30	7,38

Benchè la composizione centesimale sia quella d'una diossima dell'indandionmetenilacetone, pure il fatto che una molecola d'acqua si elimina con tanta facilità senza che si modifichino sensibilmente i caratteri della sostanza, mi fa ritenere che la sostanza stessa sia la anidride della diossima e che l'acqua sia di cristallizzazione. Per ciò che riguarda la formula di struttura essa, per analogia con quanto avviene nel caso della metenilbisindandionossima [1] non può essere che una delle due scritte sopra: anche qui si avrebbe un anello di sette atomi analogo a quello che si trova, di cinque e sei atomi, negli isoxazoli e nelle isoxazine.

L'anidrocomposto fonde a 246° decomponendosi, è solubile nelle basi, insolubile negli acidi.

Azione dell'ammoniaca sull'indandionmetenilacetone.

La soluzione del trichetone nell'ammoniaca acquosa, se concentrata, lascia depositare poco a poco una polvere cristallina rossa arancio, se molto diluita dei cristallini bruni a riflessi metallici violacei che però, quando vengono triturati danno una polvere dello stesso colore della precedente.

Il comparire dei primi cristalli avviene tanto più tardi quanto più la soluzione è diluita, e ad ogni modo devono passare parecchi giorni prima che la reazione sia completa. Il peso del prodotto che così si ottiene è presso a poco uguale a quello del chetone impiegato.

La sostanza venne lavata accuratamente con acqua, nella quale è pochissimo solubile, triturata e lasciata per parecchi giorni all'aria prima di essere sottoposta ad analisi. Essa contiene due molecole d'acqua di cristallizzazione che perde nel vuoto secco per poi riacquistare lentamente quando rimanga esposta all'aria.

Da gr. 0,2487 di sostanza si ebbero gr. 0,1514 d'acqua e gr. 0,5744 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2266 di sostanza si svilupparono cm^3 11 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione ridotta a zero di 763,7 mm.

Gr. 0,2774 di sostanza perdettero gr. 0,0379 d'acqua.

E su cento parti.

(1) Errera, Gazz. chim. ital., 33, II, 156 (1903).

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}O_2N + 2\,H_2O$
C	62,99	62,65
H	6,76	6,02
N	5,65	5,62
O	24,60	25,70
H_2O	13,66	14,46

Da gr. 0,2531 di sostanza anidra si ebbero gr. 0,1252 d'acqua e gr. 0,6788 di anidride carbonica.

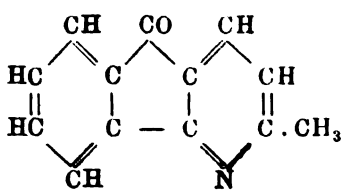
Da gr. 0,2844 di sostanza anidra si svilupparono cm^3 16,8 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 746,7 mm.

E su cento parti

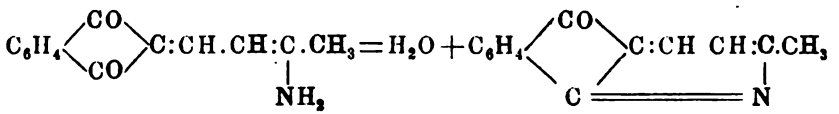
	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}O_2N$
C	73,14	73,24
H	5,49	5,16
N	6,58	6,57
O	14,79	15,02

La nuova sostanza si può cristallizzare dall'acetone nel quale è poco solubile, fonde a 240° decomponendosi, fatta bollire con soda, o potassa vi si discioglie con sviluppo di ammoniaca, e dal liquido gli acidi riprecipitano il chetone primitivo. Per quanto riguarda la sua formula greggia, essa deriva dal trichetone per sostituzione di un atomo di ossigeno col gruppo NH, o di un ossidrile col gruppo NH_2, qualora si attribuisca al chetone la forma tautomera ossidrilica. La struttura rimane ad ogni modo indeterminata, la sostituzione potendo avvenire in uno qualunque dei tre gruppi chetonici.

α-Ortobenzilenon-α'-metilpiridina



Il derivato ammoniacale descritto nel paragrafo precedente, per ebollizione con acido acetico concentrato subisce una condensazione ciclica con perdita d'acqua e dà origine alla α-ortobenzilenon-α' metilpiridina (α-fenilen-α'-metilpiridinchetone) secondo la equazione seguente, nella quale fu attribuita al composto ammoniacale una formula di struttura arbitraria.



La soluzione acetica venne svaporata quasi a secco a bagno maria, ed il residuo solido, cristallino venne ripreso con acqua acidulata con acido cloridrico, decolorato con carbone animale e precipitato con ammoniaca. La sostanza separatasi venne cristallizzata, prima dall'acqua alcoolica, poi dall'etere di petrolio Si presenta sotto forma di foglioline, o di aghi gialli appiattiti che fondono a 121°, è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere di petrolio specialmente a freddo, molto nell'alcool e nella benzina. E' una base debole, tanto è vero che le sue soluzioni acetiche vengono precipitate dall'acqua; il cloridrato cristallizza in aghi gialli, fragili, poco solubili nell'acido cloridrico concentrato. L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2285 di sostanza si ottennero gr. 0,1009 d'acqua e gr. 0,6711 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2348 di sostanza si svilupparono cm³ 14,2 di azoto alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 760,5 mm.

E su cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_9ON$
C	80,09	80,00
H	4,91	4,62
N	6,92	7,18
O	8,08	8,21

Ossima $C_{13}H_{10}ON_2$. — La si prepara facilmente riscaldando la base con cloridrato di idrossilamina in soluzione fortemente alcalina e neutralizzando quindi esattamente con acido cloridrico. Il pre-

cipitatosi cristallizza dall'alcool, dal quale si separa in minutissime scagliette bianco gialliccie fondenti a 256°-257°.

Da gr. 0,2413 di sostanza risultarono gr. 0,1067 d'acqua e gr. 0,6595 di anidride carbonica.

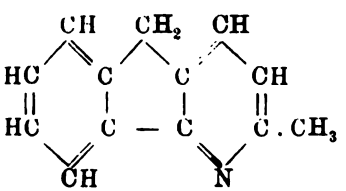
Da gr. 0,1806 di sostanza risultarono cm³ 20,4 di azoto alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 760,8 mm.

E su cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}ON_2$
C	74,53	74,29
H	4,91	4,76
N	12,93	13,33
O	7,63	7,62

L'ossima è insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nella benzina e nell'etere di petrolio, meglio nell'alcool e nello xilene.

α Ortobenzilen-χ'-metilpiridina



L'ortobenzilenonmetilpiridina venne ridotta riscaldandola in tubo chiuso, per alcune ore a 180,° con acido iodidrico (densità 1,68) e fosforo. Il contenuto dei tubi venne disciolto in acqua addizionata di un po' di bisolfito sodico, per decomporre i composti di addizione coll'iodio eventualmente formatisi; la soluzione liberata dal fosforo venne fortemente concentrata, precipitata con potassa e sbattuta con etere. Il residuo della distillazione dell'etere si può purificare per mezzo del cloridrato che è poco solubile nell'acqua fortemente acida di acido cloridrico, e cristallizza facilmente. Dalla base impura rimessa in libertà dalle acque madri, si può ottenere una nuova porzione di ortobenzilenmetilpiridina mediante distil-

lazione con vapor d'acqua. Nel pallone distillatore rimane in poca quantità una sostanza, pure di natura basica, che solidifica in una massa resinosa giallastra e che non abbiamo ulteriormente esaminata.

Dalle soluzioni del cloridrato l'ammoniaca, o la potassa mettono in libertà la base sotto forma d'una sostanza bianca solida addirittura, o di un olio che rapidamente cristallizza e che non è ancora l'ortobenzilenmetilpiridina, bensì un idrato contenente due molecole d'acqua. Questo messo nel vuoto su potassa caustica, si va liquefando man mano che abbandona l'acqua, per poi risolidificare in una massa di cristalli, dal contorno esagonale, della base anidra.

La ortobenzilenmetilpiridina è una sostanza cristallizzata, incolora, di leggiero odore aromatico, che fonde a 31°-32° e distilla al disopra dei 300° decomponendosi leggermente. Col metodo di Siwoloboff si trovò come punto di ebollizione 325°. L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2892 di sostanza si ottennero gr. 0,1712 d'acqua e gr. 0,9126 di anidride carbonica.

E su cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}N$
C	86,06	86,19
H	6,57	6,08
N		7,73

L'idrato $C_{13}H_{11}N + 2H_2O$ si ottiene ogniqualvolta la base anidra si trovi in presenza di acqua ed anche quando la si lasci esposta all'aria, per assorbimento della umidità atmosferica. Cristallizza in aghetti bianchi, setacei, fondenti a 45°-48° in un liquido torbido che si fa limpido prima dei 100°: è insolubile nell'acqua, distilla in corrente di vapore ed ha lo stesso odore della base anidra. L'analisi diede i seguenti numeri.

Gr. 0,2338 di base anidra acquistarono gr. 0,0388 d'acqua.

Da gr. 0,2319 di sostanza si svilupparono cm³ 13,2 di azoto alla temperatura di 21°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 761,1 mm.

E su cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}N . 2H_2O$
H_2O	16,60	16,58
N	6,51	6,45

Il *cloridrato* $C_{13}H_{12}NCl$ si ottiene facilmente sciogliendo la base nell'acido cloridrico in eccesso; è abbastanza solubile nell'acqua, poco in una soluzione di acido cloridrico. Cristallizza in lunghi aghi bianchi di splendore argentino fondenti a 282°.

Da gr. 0,3232 di sostanza si ottennero gr. 0,2128 di cloruro di argento.

E su cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{12}NCl$
Cl	16,29	16,32

Il *picrato* $C_{13}H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$ si ottiene mescolando le soluzioni alcooliche della base e dell'acido, sotto forma di un precipitato giallo che si cristallizza dall'alcool nel quale è poco solubile.

Aghetti gialli che fondono a 211°-212°. L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,1639 di sostanza si svilupparono cm³ 19,5 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione ridotta a zero di 757,7 mm.

E su cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{19}H_{14}O_7N_4$
N	13,39	13,66

Messina, Laboratorio di chimica generale della R. Università, luglio 1904.

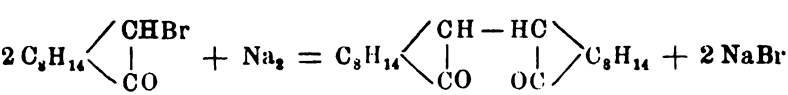
Sul dicanfochinone e l'isodicanfochinone.

Nota di GIUSEPPE ODDO.

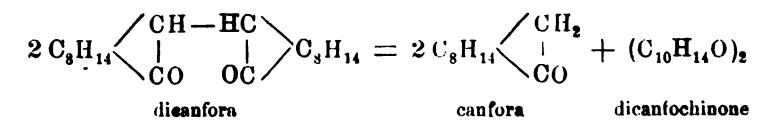
(Giunta il 2 settembre 1904).

In alcune pubblicazioni precedenti [1] ho esposto che per azione del sodio, o del magnesio [2], sulla bromocanfora e anche sulla canfora si uniscono due radicali dando origine alla dicanfora. Ho mostrato pure che non si limita a questo termine la reazione, perchè ho ottenuto assieme una sostanza gialla, con due atomi d'idrogeno in meno di essa, che per il suo comportamento ho chiamato dicanfochinone; e inoltre nell'azione del sodio ho separato due acidi e un'anidride, appartenenti tutti al gruppo della dicancanfora, da me così scoperto.

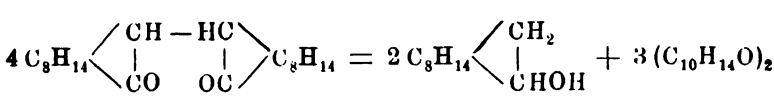
La costituzione della dicanfora veniva indicata dal processo medesimo di formazione, analogo a quello di Wurtz per la sintesi degl'idrocarburi:



ed io ho potuto darne la conferma, essendo riuscito a scinderla per azione del sodio in soluzione toluica in un miscuglio di canfora e borneol, mentre si forma dicanfochinone:



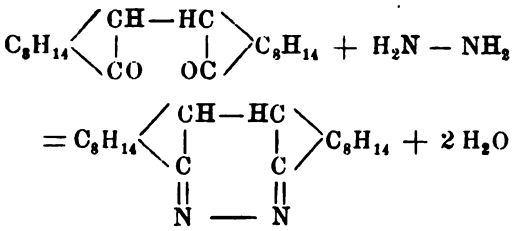
dicanfora canfora dicanfochinone



borneol

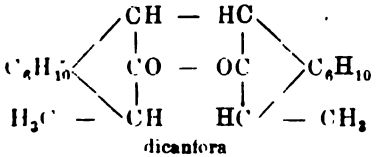
ed avendo ottenuto per azione dell'idrazina una piridazina, con comportamento analogo a quello dei dichetoni 1.4:

(1) Gazz. chim. ital., 23, *b*, 314 (1903); 27, *a*, 149, 197 e 203 (1897).
(2) Berichte, 36, 2611 (1903); 37, 1569 (1904); Gazz. chim. ital., 34, *b*, (1904).

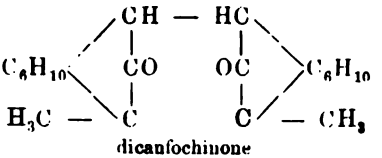


Maggiori difficoltà ha presentato lo studio della costituzione del dicanfochinone: ridotto con zinco ed acido acetico ridà la dicanfora, dalla quale come ho detto, si forma per disidrogenazione per mezzo del sodio; anch'esso è uno dichetone 1.4, poichè con l'idrazina fornisce pure una piridazina; si comporta come un composto saturo poichè non decolora nè l'acqua di bromo, nè la soluzione di permanganato potassico: si trasforma per distillazione a pressione ordinaria o per riscaldamento in tubo chiuso con soluzione concentrata d'acido cloridrico in un isomero, che fonde a temperatura più bassa (156°, mentre il dicanfochinone fonde a 193°) ridotto con zinco e acido acetico dà pure dicanfora, e com'esso si comporta rispetto all'acqua di bromo e alla soluzione di permanganato potassico; ma non reagisce con l'idrazina.

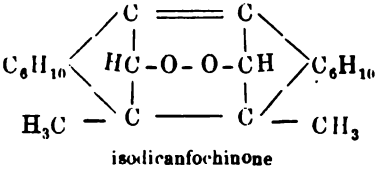
Questi fatti e più specialmente il comportamento come composti saturi dei due isomeri m'indussero a proporre le seguenti formole:



dicanfora



dicanfochinone

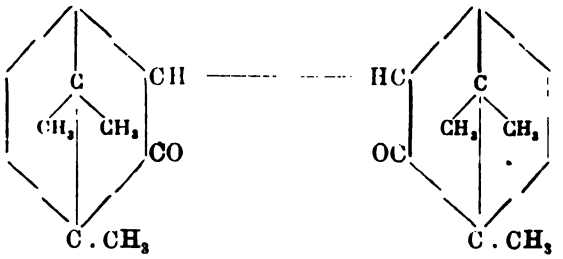


isodicanfochinone

e perciò li chiamai anche rispettivamente 2,5. dicanfora [1], dicanfanessan 1.4 dione e dicanfenessadienperossido.

[1] Indicando con 2 l'atomo di carbonio che porta l'ossigeno, secondo la proposta di Claus [illegible] Ann. [illegible] 274, 87 e Gazz. chim. [illegible], 26, II, 149 nota (1896). Altri invece [illegible] della [illegible] che si fa per es. per gli ac. ß chetonici, nei quali si pigliava a termine fisso il carbossile.

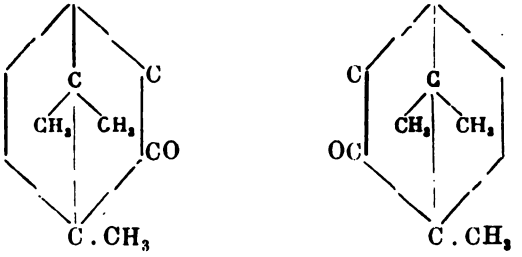
Compiuta da G. Komppa [1] la sintesi della canfora secondo la formola di Bredt, poichè alla dicanfora spetta indubbiamente la formola razionale:



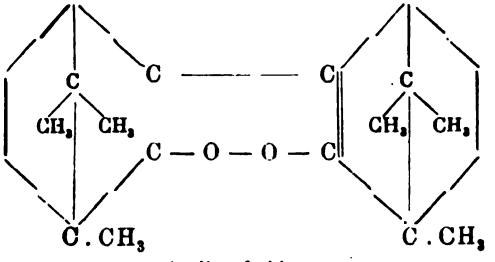
non erano più accettabili per gli altri due corpi che ne derivano le formole riportate, mancando nella molecola della canfora l'atomo d'idrogeno legato al carbonio che porta il metile, che io ero stato indotto a supporvi.

Da ciò la necessità di nuove ricerche per trovare a che cosa dovesse attribuirsi il comportamento come composti saturi del dicanfochinone e dell'isodicanfochinone, e quindi quale formola si dovesse loro attribuire.

I risultati che ora publico credo mi abbiano condotto alla dimostrazione che ai due corpi sudetti spettino le formole:



dicanfochinone



isodicanfochinone

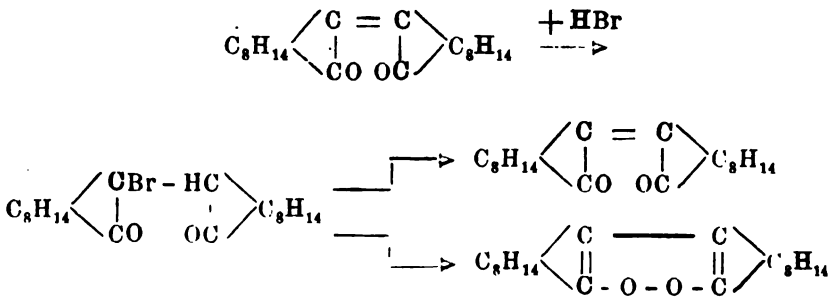
[1] Berichte, *36*, 4332 (1903).

Difatti, cercando d'addizionare al dicanfochinone molecole di natura diversa non vi sono riuscito anche ora, eccetto in un solo caso: però ho osservato che raramente in questi processi come in altri il dicanfochinone rimane inalterato: per lo più si trasforma in parte e talvolta completamente nel suo isomero, l'isodicanfochinone, il quale non si altera o molto profondamente per l'azione dei medesimi reattivi. Qualunque sia il rapporto nel quale si formano i due prodotti la loro separazione riesce facile cristallizzando prima da ligroina, dalla quale si deposita il dicanfochinone, scacciando dalle acque il solvente e cristallizzando il residuo dal miscuglio 2:1 di alcool ed acqua che lascia depositare l'isodicanfochinone.

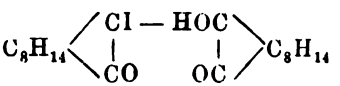
Così lavorando ho osservato ripetersi questo fatto tentando d'addizionare HBr, bromo in soluzione acetica; cloruro di nitrosile per azione dell'acido cloridrico sulla soluzione della sostanza in nitrito d'amile; ossidi d'azoto per azione dell'acido nitrico sulla medesima soluzione, o su quella acetica; facendo bollire per molti giorni il dicanfochinone con soluzione diluita di permanganato potassico; inoltre cercando di ossidarlo con anidride cromica o perossido di sodio in soluzione acetica; o con nitrobenzina a 200°; trattandolo con pentacloruro di fosforo in soluzione nell'ossicloruro di fosforo a ricadere; facendolo bollire a lungo con soluzione alcoolica concentrata di potassa; o fondendolo con potassa (si forma assieme il mio acido canfanoncanfanoico); oltre che nelle condizioni già pubblicate.

Questa trasformazione in condizioni così svariate, anche blande, mi conduce a credere che in prima fase il dicanfochinone formi veramente i prodotti d'addizione che si cercano, comportandosi quindi come un composto non saturo; ma che questi prodotti siano molto instabili e decomponendosi diano o di nuovo il dicanfochinone primitivo ovvero l'isodicanfochinone, isomero più stabile, perchè esagonale a tipo benzenico e perciò inadatto ad addizionare altre molecole.

Ciò possiamo rappresentare, adducendo un esempio, con gli schemi:

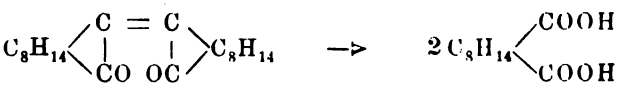


Malgrado questa grande difficoltà, dopo numerosi tentativi sono riuscito però, come ho accennato, ad ottenere un vero prodotto d'addizione del dicanfochinone, impiegando iodio ed ossido giallo di mercurio in soluzione alcoolica; si separa dalla sostanza primitiva rimasta ancora inalterata per ebollizione con ligroina dove esso è insolubile, e si può cristallizzare da benzina o da alcool diluito. Contiene iodio nella molecola, quasi corrispondentemente alla formola:



ma lo perde col riposo o per ripetute cristallizzazioni da quei solventi. Gli si può togliere subito, e si comporta allora come i supposti prodotti d'addizione accennati sopra; di fatti agitato con anidride solforosa ridà esclusivamente dicanfochinone; invece se si riscalda in soluzione alcoolica in presenza di eccesso di ossido giallo di mercurio fornisce dicanfochinone ed isodicanfochinone.

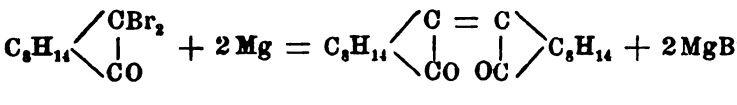
Dirò finalmente, a maggior conferma della formola ora data, che aveva però preso in considerazione fino dal mio primo lavoro sul gruppo della dicanfora [1], che facendo bollire per lungo tempo il dicanfochinone con acido nitrico ho ottenuto esclusivamente acido canforico ed anidride canforica:



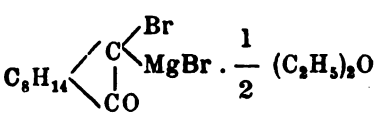
[1] Gazz. chim. ital., 23, *b*, 334 (1893).

Invece l'isodicanfochinone brucia completamente nelle medesime condizioni. Malgrado però in esso i due atomi di ossigeno siano entrati a formare il nuovo nucleo esagonale, nè con acido cloridrico secco a freddo in soluzione nell'etere assoluto, nè con ioduro di etile in soluzione benzenica fornisce prodotti d'addizione a tipo ossonio.

Delle ricerche sintetiche accennate in un mio lavoro precedente [1] m'occuperò in altra pubblicazione. Per ora accennerò soltanto che facendo agire il sodio o il magnesio sulla ββbibromocanfora in soluzione toluica avviene la reazione:



Ma il dicanfochinone che si ottiene è molto impuro per una sostanza resinosa che l'inquina, dalla quale difficilmente si riesce a separarlo. In soluzione nell'etere assoluto il magnesio dà con la βbibromocanfora il composto magnesiaco:



che descriverò in altra memoria.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'acido bromidrico.

Ho operato nelle medesime condizioni nelle quali Haller [2] è riuscito ad addizionare HBr alla benzalcanfora. Perciò ho disciolto gr. 3 di dicanfochinone cristallizzato in circa cc. 120 d'acido acetico glaciale saturo di HBr. La soluzione si è compita alquanto difficilmente agitando a lungo. Dopo una notte di riposo ho trovato un deposito scarso di aghi, che col passare dei giorni invece d'aumentare sparirono quasi del tutto. Ho lasciato a sè la so-

(1) Gazz. chim. ital., *34*, *b*, 49; Berichte, *37*, 1571 (1904).
(2) Comptes Rendus, *130*, 1362 (1900).

luzione per 39 giorni (Haller indica 4 a 6 settimane), nè allora potei raccogliere alcun deposito cristallino. Diluita poscia con acqua diede subito un abbondante precipitato, che raccolto e lavato bene, non conteneva bromo e cristallizzato frazionatamente da ligroina e il residuo delle acque madri da alcool diluito forni assieme a dicanfochinone p. f. 193° isodicanfochinone p. f. 154-156°.

Le acque madri neutralizzate con carbonato sodico ed estratte con etere diedero i medesimi prodotti.

Poichè il dicanfochinone si scioglie più facilmente in acido acetico puro, anzichè se è saturato con HBr, ho ripetuto l'esperienza sciogliendo il dicanfochinone nella minor quantità possibile di acido acetico, saturando con acido bromidrico e lasciando poi in riposo soltanto per 10 giorni: ho ottenuto i medesimi risultati.

L'isodicanfochinone lasciato per 4 settimane in soluzione acetica satura di acido bromidrico è rimasto del tutto inalterato.

Azione del bromo.

Nella mia prima memoria sul gruppo della dicanfora [1], ho descritto che versando sulla soluzione fredda di dicanfochinone (1 mol.) in acido acetico del bromo (4. at.) si ottiene subito il precipitato d'una sostanza rossa cristallina, che quando si cerca di raccoglierla e purificarla perde il bromo, lasciando una massa amorfa, che fonde a 160°-180°. La ritenni un miscuglio complesso e non la studiai ulteriormente.

Essendomi sorto ora il dubbio che questo miscuglio risultasse appunto da dicanfochinone e isodicanfochinone, ho voluto ripetere l'esperienza; tanto più poi perchè il dicanfochinone allora impiegato non era puro. E la previsione fu pienamente confermata.

Gr. 1,5 di dicanfochinone puro (p. f. 192°-194°) furono disciolti in gr. 8 d'acido acetico glaciale: la soluzione si compì quasi completamente a temperatura ordinaria (12°,5), occorse riscaldare poco per disciogliere presto gli ultimi cristallini. Raffreddando con acqua nulla precipitò. In questa soluzione versai a poco a poco gr. 1,60 (4 at.) di bromo, tenendo il palloncino sempre immerso in acqua corrente e agitando: la soluzione che si colorava dap-

(1) Gazz. chim. ital., 23 *b*, 323.

prima in rosso, andava decolorandosi, ma mai completamente, e quando tutto il bromo fu versato dopo qualche minuto incominciarono a formarsi dei cristallini, che presto diventarono abbondanti. Non si constatò alcuno sviluppo di HBr. Chiusi il palloncino e lo lasciai per una notte alla temperatura dell'ambiente. La dimane non si trovò nulla di nuovo, il precipitato cristallino era rimasto colorato in rosso carico e così pure la soluzione. Raccolsi su filtro i cristallini, che disseccati pesarono gr. 0,5 e diluii con acqua le acque madri: queste diedero subito un precipitato fioccoso che raccolto, lavato su filtro, disseccato all'aria pesava gr. 0,85. Cristallizzai l'uno e l'altro prodotto separatamente da ligroina e il residuo dal miscuglio di alcool e acqua 2 : 1; col primo solvente separai al solito dicanfochinone p. f. 192°-194° e col secondo isodicanfochinone p. f. 156°-158°. Nessuna traccia di prodotti alogenati.

Con l'isodicanfochinone puro volendo operare nelle medesime condizioni, ho osservato che per ottenere la soluzione completa di gr. 1,60 di esso non bastano gr. 8 del medesimo acido acetico; ne occorrevano gr. 12. Aggiungendo il bromo ho notato soltanto un leggero scoloramento, ma nulla precipitò; e diluendo con acqua il prodotto ho ottenuto esclusivamente isodicanfochinone, rimasto inalterato.

Ho voluto ripetere l'esperienza in ligroina, dove l'isodicanfochinone è molto più solubile, impiegando sempre per 1 mol. del prodotto 4 at. di bromo: si formò subito un abbondante precipitato; ma purificando questo e la sostanza rimasta evaporando il solvente nel solito modo, anche in questo caso ottenni esclusivamente l'isodicanfochinone inalterato e nessuna traccia di dicanfochinone o di prodotto alogenato.

La trasformazione inversa quindi dell'isodicanfochinone in dicanfochinone in questo caso, come in tutti gli altri che descriverò, non avviene, ciò che si spiega bene con la struttura ciclica di questo prodotto.

Azione del cloruro di nitrosile e dell'ipoazotide.

Ho disciolto gr. 1 di dicanfochinone in nitrito d'amile e sulla soluzione raffreddata con ghiaccio ho fatto gocciolare lentamente

cc. 3 di soluzione concentrata di acido cloridrico: la soluzione diventata di colorito rosso bruno, ma non si è formato precipitat Col riposo di una notte si è trovato un prodotto cristallino e l acque madri del tutto incolore. Il prodotto raccolto sul filtro, la vato e disseccato all'aria non conteneva nè cloro, nè azoto e cr stallizzato frazionatamente al solito modo da ligroina e da alcoc diluito forni assieme a dicanfochinone l'isodicanfochinone.

Facendo agire sulla soluzione della sostanza in nitrito d'amil invece dell'acido cloridrico l'acido nitrico ho ottenuto i medesim risultati.

Azione dell'acido nitrico.

L'ho studiata sia in soluzione acetica che direttamente.

a) Gr. 1 di dicanfochinone disciolto in acido acetico glacial furono riscaldati per 2 ore a bagno maria con un eccesso sul ca colato di acido nitrico ricco d'ipoazotide. Nulla si notò a caldo col raffreddamento la soluzione rimase limpida. Diluendo co acqua si formò un abbondante precipitato insolubile negli alcal che non conteneva azoto, e cristallizzato frazionatamente da l groina e alcool forni assieme a molto dicanfochinone inalterato u po' d'isodicanfochinone.

b) Gr. 5 di dicanfochinone furono versati in un pallone sal dato al refrigerante e con esso cc. 25 d'acido nitrico fumant (d. 1,48) e si riscaldò a ricadere per 6 ore: avvenne subito sv luppo di vapori rutilanti e dopo riposo di una notte si trovò s spesa nel liquido una sostanza molto densa attaccaticcia.

Si aggiunsero altri cc. 15 del medesimo acido nitrico e continuò a far bollire a ricadere per altre quaranta ore, finchè l sviluppo d'ipoazotide diventò molto lento. Il prodotto versato ar cora caldo in acqua diede uno scarso precipitato quasi bianco flo coso. Ridotto in polvere e trattato con soluzione di carbonato sodic non vi si disciolse quasi affatto. Cristallizzato da ligroina si de positò subito in piccoli aghi bianchi che fusero a 220°: era an dride canforica.

Le acque madri nitriche primitive neutralizzate in parte co carbonato sodico ed estratte 3-4 volte con etere, scacciato il so vente lasciarono un po' di olio che versato in capsula dopo poc

giorni si rapprese in una massa solida. Questa raccolta e spremuta tra carta e cristallizzata da benzolo dà bei cristallini bianchi prismatici p. f. 185-187°. Era acido canforico. Per confermare che si trattava veramente di questo acido ne preparai l'anidride col metodo descritto da me e Manuelli [1], che cristallizzata da ligroina fuse a 220°. Nessun altro prodotto.

L'isodicanfochinone fatto bollire analogamente con acido nitrico e per il medesimo tempo fornì pochissima sostanza inalterata e null'altro.

Riscaldando in tubo chiuso a 200° per 6 ore il dicanfochinone con eccesso di nitrobenzina ho ottenuto insieme a prodotto inalterato un po' d'isodicanfochinone.

Azione del permanganato potassico.

Ho pubblicato già che il dicanfochinone non scolora a temperatura ordinaria la soluzione di permanganato patassico. A caldo la decolorazione è lentissima.

Gr. 1,5 di dicanfochinone furono versati in un pallone di un litro e mezzo e su di esso cc. 200 di soluzione all'uno per mille di permanganato potassico: nulla si osservò a temperatura ordinaria anche dopo 12 giorni di contatto ed agitando di tempo in tempo.

Riscaldando a bagno maria a ricadere, tenendo il pallone immerso nei vapori ed agitando si ottenne la decolorazione soltanto dopo alcuni giorni; dopo 11 giorni di riscaldamento s'erano già decolorati tre quarti di litro di quella soluzione, quando, a causa dei sussulti, il pallone si ruppe ed il liquido andò perduto; non così la sostanza solida che conteneva in sospensione: questo raccolto accuratamente dalle pareti del pallone, cristallizzata al solito modo frazionatamente fornì soltanto isodicanfochinone p. f. 154-156° senza alcuna traccia di dicanfochinone. Credetti inutile per il mio scopo ripetere l'esperienza per studiare il contenuto delle acque.

Azione dell'iodio e dell'ossido giallo di mercurio.

Adottai il metodo descritto da Bougault [2].

(1) Rend. Accad. Lincei, V, 2° sem., 5., 269.
(2) Bull. Soc. chim., 23, 760. Vedi inoltre 25, 238, 444, 446, 448, 854 e 856 e Behal e Tiffenau, ibid. (1901), 275.

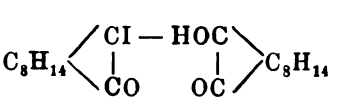
A gr. 3 di dicanfochinone (1 mol.) disciolti in alcool a 95° aggiunsi gr. 4,32 d'ossido giallo di mercurio polverizzato (2 mol.) e quindi a poco a poco e agitando gr. 5,03 d'iodio pure polverizzato (2 mol.). La soluzione da principio si scolorò rapidamente ma la temperatura accennò appena ad innalzarsi (da 25° a 26°); verso la fine rimase colorata dall'iodio mentre si formò un precipitato giallo rossastro, splendente, cristallino di HgI_2 che divenne in seguito abbondante. Dopo una notte di riposo filtrai, lavai il residuo sul filtro per bene con alcool e diluii il liquido filtrato con 5-6 volumi d'acqua contenente ioduro di potassio per mantenere in soluzione l'ioduro di mercurio: si formò così un precipitato voluminoso fioccoso, colorato dall'iodio, che raccolto sul filtro, lavato prima con acqua contenente ioduro di potassio e poi con acqua, disseccato e polverizzato fu fatto bollire a due riprese con molta ligroina: ne disciolse pochissimo tanto che non col lungo riposo, ma solo dopo avere scacciato la massima parte del solvente, si ottenne un poco di dicanfochinone inalterato. Il residuo insolubile in ligroina era molto abbondante, di colorito rosso oscuro, si disciolse facilmente in benzina e col raffreddamento e il riposo di una notte si ottenne in belle e piccole scagliette rosso oscure, splendenti, che pesarono gr. 1.8. Disseccate a pressione rarefatta su acido solforico vennero senz'altro analizzate.

Sostanza gr. 0,3358 : CO_2 gr. 0,7345; H_2O gr. 0,1952.

Sostanza gr. 0,3521 : AgI gr. 0,1533.

	Trovato %	Calcolato per $C_{20}H_{29}O_3I$
C	59,66	54,03
H	6,45	6,59
I	24,69	28,56

I risultati dell'analisi quindi non sono molto concordanti con quelli richiesti per la formola calcolata:



nè migliorano se si tenta di ricristallizzare il prodotto. Così ricristallizzandolo da alcool e acqua 2:1 si ottiene subito in piccole

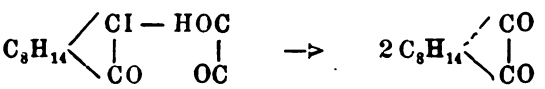
scagliette gialle rossastre, ma durante il riscaldamento si elimina iodio, che colora in azzurro la carta da filtro, e all'analisi:

Sostanza gr. 0,2483: AgI gr. 0,1092.

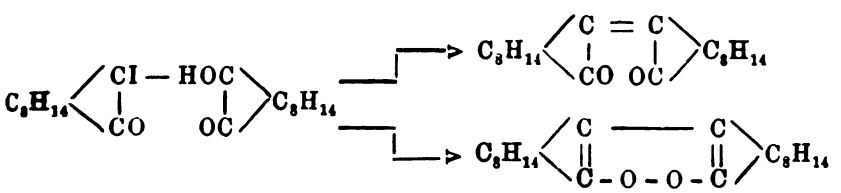
	Trovato %
I	23,35

Debbo far notare però che anche Bougault, pur avendo lavorato con composti non saturi, i quali molto facilmente addizionano altre molecole, non ottenne risultati migliori. Col composto dell'anetolo per es. trovò I 37,50 invece del 43,49 %; tuttavia egli credette molto verosimile che i suoi prodotti risultassero dall'addizione di HOI, perchè trattati ulteriormente con HgO gli fornivano le aldeidi corrispondenti.

Il prodotto d'addizione del dicanfochinone da me ottenuto fonde a 142-145°. Agitato con soluzione acquosa d'anidride solforosa diventa giallo, cristallizza allora bene da ligroina e fonde a 193°: si è quindi trasformato in dicanfochinone. Se in soluzione alcoolica si fa bollire per pochi minuti con ossido giallo di mercurio sino a decolorazione non si rompe la molecola in due di canfochinone:



contrariamente a quanto avviene coi corpi non saturi studiati da Bougault, bensì si trasforma in un miscuglio di dicanfochinone e isodicanfochinone:



Il medesimo prodotto iodurato ho ottenuto facendo agire sulla soluzione alcoolica del dicanfochinone idrato sodico, invece di HgO

e iodio, metodo col quale recentemente in modo elegante Brühl [1] è riuscito a preparare per mezzo della formalcanfora derivati iodurati della canfora; però il rendimento è molto più scarso, e presenta inoltre l'inconveniente della formazione di iodoformio dal quale, a causa sopratutto della sua instabilità, riesce difficile separarlo.

Se sul dicanfochinone si fa agire l'ossido giallo di mercurio ed il bromo in soluzione alcoolica resta inalterato e l'azione si svolge sul solvente; in soluzione cloroformica in presenza d'acqua invece si forma un composto bromurato, ma non si riesce ad isolarlo ad un certo grado di purezza, perchè, a differenza del composto iodurato, è come il dicanfochinone solubile in ligroina ed ugualmente solubile in altri solventi.

L'isodicanfochinone trattato nelle medesime condizioni del dicanfochinone con ossido giallo di mercurio e iodio rimane al solito del tutto inalterato.

Azione dell'anidride cromica.

Operai in soluzione acetica, impiegando per 4 mol. di anidride 3 di dicanfochinone, lasciando i prodotti a contatto per un giorno a temperatura ordinaria: riottenni la massima parte del dicanfochinone inalterato e soltanto tracce d'isodicanfochinone.

Il medesimo risultato ottenni impiegando, pure in soluzione acetica, il perossido di sodio.

Azione del pentacloruro di fosforo.

Operai in soluzione nell'ossicloruro di fosforo puro p. e. 108°. Impiegando 1 mol. di dicanfochinone per 2 mol. di PCl_5 a temperatura ordinaria si riottiene la massima parte del dicanfochinone inalterato e soltanto un po' d'isodicanfochinone. A ricadere per un'ora e mezza pare incominci a clorurarsi, ma il prodotto che si

(1) Berichte, 37, 2165 (1904).

ottiene è oleoso e non si riesce a separarlo dal dicanfochinone e dall'isodicanfochinone, che anche in questo caso si è formato.

L'isodicanfochinone trattato in egual modo a ricadere per ore 1 $^1/_2$ rimane del tutto inalterato. Si osserva un principio di clorurazione riscaldando in tubo chiuso a 130-140° per 5-6 ore, ma non si riesce a separare alcun prodotto definito dal prodotto primitivo rimasto in gran parte inalterato.

Azione della potassa alcoolica.

Tentando di ottenere gli acidi del gruppo della dicanfora da me descritti [1] disciolsi gr. 6 di dicanfochinone (1 mol.) in alcool ordinario, vi aggiunsi gr. 1,12 di potassa disciolta pure in alcool e feci bollire per tre ore a ricadere. Diluendo con acqua un po' della soluzione si ebbe un abbondante precipitato giallo, ma dalle acque filtrate nulla precipitò acidificandole. Lo stesso avvenne sia prolungando l'ebollizione, sia aumentando a poco a poco la concentrazione della potassa sino ad arrivare a 25 mol. di questa per 1 mol. di dicanfochinone e a 36 ore di riscaldamento. Il prodotto allora ottenuto diluendo con acqua, cristallizzato al solito modo frazionatamente da ligroina e il residuo delle acque madri da alcool diluito, fornì dal primo solvente dicanfochinone inalterato p. f. 193° e dal secondo isodicanfochinone p. f. 156.

Fusione con potassa.

In un crogiuolo d'argento riscaldato un po' lentamente a bagno d'olio ho versato circa gr. 30 di pezzi di potassa e quando questa fu fusa vi ho fatto cadere a poco a poco del dicanfochinone (gr. 5) agitando continuamente con cucchiaio d'argento sino a che la temperatura del bagno raggiunse 200°; si erano formati allora due strati liquidi, l'inferiore conteneva prevalentemente potassa, il superiore la sostanza organica fusa. Col raffreddamento si rapprese tutto in una massa solida, che venne trattata con acqua: rimase molta parte non disciolta anche a caldo e dopo averla polverizzata. Per evitare la rottura del filtro per l'azione della po-

[1] Gazz. chim. ital., 27, 183 (1897).

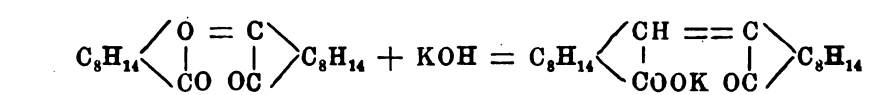
tassa trattai tutto con acido solforico diluito sino a reazione acida, il precipitato raccolto su filtro, lavato per bene con acqua lo feci cadere in una bevuta e lo trattai con soluzione di carbonato sodico al 10 % finchè questa nulla più disciolse; il residuo insolubile fu raccolto e lavato per bene su filtro finchè l'acqua di lavaggio acidificata non diede più precipitato, la porzione che s'era disciolta fu precipitata acidificando con acido solforico.

a) Porzione insolubile in soluzione di carbonato sodico. Era molto abbondante, cristallizzata una sola volta da alcool ed acqua 2 : 1 raccogliendo tre frazioni fornì esclusivamente le belle scagliette giallo chiare splendenti p. f. 156°, caratteristiche dell'isodicanfochinone.

b) Porzione solubile in carbonato sodico. Pesava gr. 1 cristallizzata una o due volte frazionatamente da ligroina, dov'è poco solubile o da benzina, dove si scioglie facilmente, fornì col lungo riposo e l'evaporazione parziale del solvente bei cristallini bianchi splendenti, aggruppati a rosette, che fusero nettamente a 228°-230°, temperatura alla quale fonde l'acido canfenoncanfenoico da me descritto.

Il dicanfochinone quindi per azione della potassa fusa nelle condizioni suddette in gran parte si trasforma nell'isodicanfochinone, in parte però addiziona KOH, com'io cercava d'ottenere, dando l'acido canfenoncanfenoico.

Questa genesi è molto probabile si possa rappresentare con l'equazione:



Tuttavia della costituzione di questo acido, come dei due bicarbossilici da me separati nell'azione del sodio sulla bromocanfora m'occuperò in altro lavoro.

L'isodicanfochinone fuso nelle medesime condizioni con potassa rimane in gran parte inalterato, ma in parte fornisce pure in piccola quantità l'acido canfenoncanfenoico.

Azione del magnesio sulla ββbibromocanfora in soluzione toluica.

Impiegai gr. 62 di ββbibromocanfora anidra (1 mol.) per gr. 9,6

di polvere di magnesio (2 at.) e cc. 200 di toluene anidro e riscaldai a ricadere a bagno d'olio. Non avvenne alcuna reazione energica e dopo 24 ore d'ebollizione resta soltanto poca polvere di magnesio inalterata, mentre si è formato un magma abbondante. Dopo raffreddamento trattai il prodotto con acqua ghiaccia e acido solforico, distillai la soluzione toluica a vapor d'acqua e cristallizzai l'abbondante residuo resinoso non volatile da alcool e acqua 2 : 1. Col raffreddamento si depositò il prodotto allo stato oleoso e così sempre per quanti tentativi si sieno fatti; e soltanto con l'evaporazione lenta delle acque madri durata parecchi giorni si ottenne al disopra del liquido un anello di sostanza solida gialla cristallina, ch'era una mescolanza di dicanfochinone e dicanfora, che separai nel modo da me altrove indicato.

Cagliari. Istituto di chimica generale dell'Università, agosto 1904.

Sulla solanina
estratta dal Solanum sodomaeum Linn.

Nota di GIUSEPPE ODDO e AMEDEO COLOMBANO.

Nel 1875 il Prof. G. Missaghi pubblicò [1] la seguente succinta notizia « Sono riuscito ad estrarre la solanina dai frutti del Solanum sodomaeum. « Nessuno, che mi sappia, di quanti si sono occupati della solanina, ebbe ricorso a questo solano per estrarne l'alcaloide a scopo di studio, e io l'ho trovato finora la sorgente più ricca di tutte le altre cui sin qui si è fatto ricorso: come nessuno ha estratto l'alcaloide sotto forma di sale organico, in modo da poterlo considerare con tutta probabilità il prodotto vero della pianta.

« Quando avrò preparato con questo metodo una sufficiente quantità del detto sale organico; o per lo meno quando mi sarò assicurato che l'alcaloide così estratto è identico a quello che si ottiene seguendo i metodi ordinari, mi avventurerò ad un serio studio sopra questa sostanza così complicata, intorno alla quale,

[1] Gazz. chim. ital., V, p. 417.

dal punto di vista chimico, non si conoscono che poche reazioni speciali, non tutte bene definite, qualche volta contradittorie. Posso intanto accennare che le reazioni generali della solanina ricavata dal *Solanum sodomaeum*, corrispondono esattamente a quelle della solanina tratta dai solani *dulcamara* e *tuberosum* ».

Malgrado però questa promessa, nè egli (1) nè altri continuò lo studio del principio attivo di questo solanum, che qui in Sardegna cresce abbondantemente e sul quale intraprendiamo le nostre ricerche per svelarne la costituzione.

La solanina fu estratta la prima volta da Desfosses (2) nel 1821 dalle bacche di belladonna, o solanum nigrum, e dal S. dulcamara, e da lui ebbe il nome. È stata trovata in seguito negli steli, nelle foglie e nelle bacche di altre solanacee, e specialmente in quelle che si consumano in grande quantità come alimenti. Chevalier e Payen (3) la ricavarono dalle bacche del S. verbascifolium; Kennedy (4) dai frutti di S. lycopersicum; Pelletier da quelli di S. ferox; Otto (5) ed altri dai germogli delle patate conservate in locali umidi; Hauf (6) osservò che abbonda nelle patate o troppo giovani o troppo invecchiate, e più ancora nelle loro pellicole, etc.

Malgrado le gravi discrepanze che si riscontrano nei risultati analitici pubblicati dai diversi chimici, e perciò anche nelle formole grezze che sono state proposte, tutti coloro i quali hanno eseguito finora tali ricerche ed i trattatisti (7) descrivono la solanina come prodotto identico, qualunque sia la sua provenienza.

Se sia questo un concetto esatto od erroneo incomincerà a rilevarsi, fra le altre cose, da questo nostro lavoro.

(1) Missaghi si occupò tuttavia per circa 20 anni dell'estrazione del prodotto ch'egli aveva isolato, senza sottoporlo mai nemmeno all'analisi. Nel succedergli nella direzione di questo laboratorio ne ho trovato difatti, distribuito in una trentina di recipienti circa gr. 40 più o meno impuro, con le indicazioni « Solanina dal solanum sodomaeum » e spesso la data dell'estrazione. Null'altro, eccetto qualche appunto sulla quantità di materiale impiegato per ricavarlo. Inoltre nell'Enciclopedia Selmi (Vol. V, 458) al capitolo « Dialisi » da lui scritto si trova la descrizione d'una reazione colorata, ch'egli scoperse, che fornisce la solanina di provenienza diversa con HCl e $PtCl_4$.

G. Oddo.

(2) Berz, Iahresb., 2, 114.
(3) Berz, Iahresb., 6, 259.
(4) Iahresb., 1873, 818.
(5) Ann. d. Chemie, 26, 232.
(6) Iahresb., 1865, 817.
(7) Beilstein. III Aufl, III, 612.

Processo d'estrazione e formola grezza della solanina.

Il Solanum sodomaeum Linn. è una pianta suffruticosa (5-15 dm.) aculeata in tutte le sue parti, a foglie sinuato-pinnatifide. Fiori violacei. Bacche grandi, globose, gialle.

Volgarmente è detto « pomo di Sodoma » e in Sardegna « Tummata areste spinosa » Cresce abbondantemente nelle grandi isole, a Terracina, in Calabria, nelle regioni calde d'Europa e d'Asia. In Sardegna lungo la Scaffa di Cagliari, lungo la ferrovia, al lazzaretto alle saline, ecc.

Fiorisce quasi tutto l'anno (Moris), più spesso dal maggio all'agosto. La maturazione dei frutti si protrae nell'inverno [1].

Le bacche da noi usate furono raccolte nel mese d'agosto 1903 lungo lo stradale che conduce a Monserrato, abbastanza mature, come mostrava il colore giallo che allora assumono.

La solanina è stata estratta dalle piante che la contengono con vari processi, che sarebbe lungo passare in rassegna. Diremo soltanto ch'essi essenzialmente si riducono a due: estrarla allo stato di sale in ambiente acido e poi metterla in libertà; ovvero come base libera in ambiente alcalino. Si sono impiegati in un caso e nell'altro acidi e basi diverse.

Il metodo da noi usato è il seguente: Kg. 6 di bacche, raccolte nel modo detto, furono pestate e minutamente triturate con pestello di legno, ciò che riesce un po' difficilmente, e messe a macerare in Kg. 4 d'alcool a 91° per circa 5 mesi. Il liquido filtrato, dopo spremuto bene il residuo, fu distillato prima a pressione rarefatta a 40-50° e poi concentrato in capsula a bagno maria fino a consistenza sciropposa; questo estratto alcoolico venne trattato in due modi diversi: 1° Si stemperò in molta acqua, nella quale una discreta porzione rimase indisciolta; tuttavia si agitò tutto a più riprese con etere in imbuto a rubinetto per asportare la sostanza colorante; questo solvente difatti nelle prime estrazioni si colorò in verde intenso, ma dopo tre o quattro volte rimase quasi incoloro. Il liquido acquoso riscaldato blandamente a bagno maria per scacciarvi l'etere che conteneva, diluito ancora con un po'

[1] Dobbiamo queste notizie al chiar.mo Prof. F. Cavara, già insegnante di Botanica in questa Università. A lui i nostri ringraziamenti.

d'acqua, fu trattato con eccesso d'acqua di calce, riscaldando leggermente a bagno maria.

Il giorno appresso il precipitato formatosi fu raccolto su filtro alla pompa, lavato con acqua, disseccato per quanto fu possibile, data la natura gelatinosa di esso, e fatto bollire quindi a bagno maria per poco tempo con alcool a 91° circa, avendo cura di far gorgogliare intanto una corrente d'anidride carbonica per precipitare la calce che poteva ancora contenere. Il liquido filtrato di colorito giallastro per raffreddamento dopo una notte si trovò rappreso in una massa uniforme gelatinosa caratteristica delle soluzioni di solanina in alcool a quella concentrazione, che venne raccolta e purificata.

2° Ovvero l'estratto alcoolico fu trattato con soluzione all'uno $^0/_0$ di acido acetico, che lasciò poco prodotto non disciolto; la soluzione venne filtrata e il residuo sul filtro venne lavato ripetutamente con la medesima soluzione acetica, finchè alcalinizzando il liquido filtrato non si ebbe precipitato.

Tutta la soluzione ottenuta fu trattata con acqua di calce in tale quantità da farla rimanere debolmente acida dopo leggero riscaldamento a bagno maria: abbiamo osservato che così si evita la precipitazione di sostanze coloranti. Il precipitato che si forma è tuttavia abbondante e quasi incoloro; esso venne raccolto su filtro, lavato con acqua, disseccato e fatto bollire in corrente di anidride carbonica con alcool a 80°; col raffreddamento e il riposo di una notte si ottenne dal liquido filtrato un deposito bianco, cristallino, alquanto abbondante.

Questo ultimo processo è da preferire al precedente perchè fornisce un rendimento alquanto maggiore e fa evitare il consumo dell'etere e con esso l'inconveniente in cui s'incorre della formazione di emulsioni, che non si arrivano a rompere nemmeno centrifugando.

Diremo inoltre che in tutti i trattamenti è da preferire l'alcool a 80° o meno, perchè da esso l'alcaloide si deposita cristallizzato e si può facilmente raccogliere sul filtro; mentre invece con l'alcool a 91° la soluzione diventa gelatinosa e la filtrazione riesce oltremodo lenta anche alla pompa.

Contrariamente a quanto è stato osservato da altri sperimen-

tatori con altro materiale d'origine, il prodotto da noi ottenuto era sempre uniformemente cristallino.

Per purificarlo si disciolse in acido acetico al 2 % e si filtrò, si lavò il filtro, che quasi nulla conteneva, con un altro po' di soluzione acetica e si alcalinizzò subito con eccesso d'ammoniaca. Il precipitato ottenuto era talmente gelatinoso che si poteva capovolgere la bevuta in cui si era fatta la precipitazione senza che cadesse del liquido. Dopo aver cercato di romperlo, agitando con una bacchetta di vetro, si è raccolto su filtro alla pompa, lavato bene con acqua e si è cercato di spremerlo bene alla pompa stessa per liberarlo dall'acqua, per quanto fu possibile; perchè non si riesce a ciò adoperando la pressa, essendo sempre molta la quantità d'acqua che trattiene; quindi, pur adoperando molta carta, questa subito si rammollisce provocando delle perdite di prodotto.

Le acque madri filtrate, trattate col reattivo di Fehling non lo riducevano: non era perciò avvenuta scissione idrolitica durante questo trattamento.

Disseccata successivamente all'aria, tenendola su carta bibula, la sostanza acquista un aspetto corneo. La triturammo in un mortaio e la cristallizzammo da un miscuglio di alcool ed acqua quasi a parti uguali ed all'ebollizione.

Col raffreddamento dell'alcool così diluito si depositò subito in bellissimi aghi bianchi lunghi, fioccosi, che trattengono molta quantità di solvente; vennero raccolti su filtro, lavati con lo stesso solvente e dopo un'altra o due cristallizzazioni ancora, sottoposti all'analisi.

A questo modo abbiamo isolato circa gr. 9 di prodotto puro tenendo conto di tutte le perdite inevitabili.

L'estrazione non è pertanto completa: contenevano ancora alcaloide più specialmente le bucce, dov'esso si trova originariamente accumulato in maggiore quantità.

Polverizzate e trattate a spostamento con alcool diedero ancora gr. 7 di prodotto. La quantità totale d'alcaloide ricavato da Kg. 6 di bacche è dunque di gr. 16, corrispondente a 2, 66 ‰.

Occorrebbero però esperienze dirette a dimostrare quale influenza esercitino sul rendimento il grado di maturità, la stagione e forse anche la località nella quale la pianta è cresciuta. Noi ne

abbiamo intraprese alcune, sulle quali però non siamo ancora in grado di riferire.

Tutte le analisi furono eseguite su sostanza disseccata a bagno d'olio in lenta corrente d'aria a 105° sino a peso costante; tralasceremo quindi di ripeterlo caso per caso. L'azoto fu determinato nelle analisi V, VI, VII, e VIII usando il metodo della pompa, come il più esatto, e nella IX invece scacciando l'aria con CO_2 proveniente dalla decomposizione di $MnCO_3$ e raccogliendo nell'azotometro Schiff. L'acqua (analisi X e XI) indica la perdita in peso subita dalla sostanza a 105° dopo averla disseccata a temperatura ordinaria e pressione rarefatta su acido solforico sino a peso costante.

Ecco i risultati ottenuti:

I. Sostanza gr. 0,2660 : CO_2 gr. 0,5954 e H_2O gr. 0,2067.

II. Sostanza gr. 0,3168 : CO_2 gr. 0,6988 e H_2O gr. 0,2463.

III. Sostanza gr. 0,2184 : CO_2 gr. 0,4855 e H_2O gr. 0,1718.

IV. Sostanza gr. 0,2800 : CO_2 gr. 0,6235 e H_2O gr. 0,2155.

V. Sostanza gr. 0,5228 : N cc. 13,0 a 12°,2 e mm. 758 di Hg.

VI. Sostanza gr. 0,7469 : N cc. 20,5 a 13°,5 e mm. 765 di Hg.

VII. Sostanza gr. 0,7893 : N cc. 19,86 a 6° e mm. 764 di Hg.

VIII. Sostanza gr. 0,5134 : N cc. 13,0 a 8° e mm. 761 di Hg.

IX. Sostanza gr. 0,6342 : N cc. 18,1 a 10° e mm. 768 di Hg.

X. Gr. 1,8328 di sostanza disseccata come è detto sopra perdettero gr. 0,0350 di H_2O.

XI. Gr. 0,6582 di sostanza disseccata allo stesso modo perdettero gr. 0,0138 di H_2O.

Trovato %

	I	II	III	IV	
C	61,06	60,15	60,70	60,62	
H	8,63	8,63	8,55	8,74	
	V	VI	VII	VIII	IX
N	2,94	3,23	3,07	3,05	3,43
	X	XI			
H_2O	1,99	2,09			

Composizione media.

C	60,63
H	8,64
N (1)	3,07
O	27,66
	100,00

per la quale si calcola la formola $C_{23}H_{39}NO_8$ che richiede:

C	60,33
H	8,61
N	3,07
O	27,99
	100,00

E per la sostanza disseccata a temperatura ordinaria e pressione rarefatta su acido solforico, essendo 2,04 la media della perdita in acqua nell'essiccamento fino a 105° nelle due determinazioni riportate, si calcola la formola idrata:

$$(C_{23}H_{39}O_8N)_2H_2O$$

che richiede

$$H_2O\ \%\quad 1,93$$

Queste formole vengono abbastanza confermate dalla determinazione di peso molecolare, che per i primi siamo riusciti ad ottenere, in soluzione acetica (2).

I. Sostanza disseccata a temperatura ordinaria e pressione rarefatta su acido solforico:

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molec.
1,3270	0,099	543

Per $C_{23}H_{39}O_8N \frac{1}{2} H_2O$ si calcola $M = 466,45$.

(1) Nel calcolare questa media abbiamo omesso la determinazione IX perchè è noto che il metodo fondato sull'uso dell'azotometro, col quale l'abbiamo eseguito, come si è detto, fornisce sempre da 0,2 a 0,3 % in più del valore teorico.

(2) Per le determinazioni del peso molecolare delle basi in soluzione acetica vedasi Ann. chim. phys. [6], 2, 72 e 76 (Raoult) e Zeitsch. phys. Chemie, III (1887) 477.

A concentrazioni superiori avviene notevole condensazione molecolare; basterà dire che alla concentrazione 1,6904 del medesimo campione di prodotto abbiamo ottenuto l'abbassamento di soltanto 0°,033, col quale si calcola M = 1831.

II. Sostanza disseccata a 105°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molec.
0,994	0°,035	1107
1,39	0°,048	1129

Per $(C_{23}H_{39}O_8N)_2$ si calcola M = 914.

Nell'essiccamento a 105° eliminandosi dunque 1 mol d'H_2O pare che si condensino due residui di molecola di solanina.

Anche in questo caso a concentrazione più elevata avviene notevole aggruppamento molecolare; così alla concentrazione 1,80 %, pur essendo rimasta limpida la soluzione anche a freddo, si trovò l'abbassamento termometrico di 0°,015, col quale si calcola il peso molecolare 4680.

Alla concentrazione di circa il 4 % raffreddando la soluzione precipita della sostanza cristallizzata.

In quanto al metodo sperimentale, abbiamo constatato che mentre la solanina si scioglie facilmente anche a freddo nell'acido acetico diluito, in quello glaciale si discioglie con difficoltà ed è necessario riscaldare a bagno maria sino quasi all'ebollizione, agitando sempre.

Però durante questo riscaldamento non avviene idrolisi, come potemmo dimostrare diluendo con acqua le soluzioni nelle quali s'era eseguita la determinazione crioscopica, precipitando la solanina con potassa e trattando a caldo il liquido filtrato col reattivo di Fehling: non si constatò riduzione alcuna, nè s'era modificato il punto di fusione della solanina.

Inoltre, a maggior garanzia, ripetendo in alcune di quelle soluzioni la determinazione crioscopica dopo circa un giorno di riposo non trovammo mai differenze sensibili, ciò che confermava la stabilità della solanina rispetto al solvente e quindi l'attendibilità dei risultati ottenuti.

Ciascuna soluzione da studiare veniva perciò preparata in un

palloncino a turacciolo smerigliato, tenendolo chiuso con valvola ad acido solforico durante il riscaldamento.

Diremo finalmente che abbiamo cercato di controllare queste grandezze molecolari col metodo ebullioscopico in soluzione in alcool etilico assoluto; ma la solanina vi si discioglie pochissimo anche per prolungata ebollizione. Lo stesso è a dire di altri solventi, eccetto dell'alcool metilico, che pare, come vedremo, eserciti un'azione speciale sull'alcaloide.

Poichè per pochissime altre sostanze si sono raccolti dati d'analisi e proposte formole così discordanti tra loro come per la solanina, riportiamo per il confronto alcuni dei risultati che si riscontrano in letteratura, scegliendo più specialmente i lavori più recenti, avvertendo che da tutti gli autori che citiamo fu impiegata solanina ricavata dai germi di patate.

Gmelin (1).

C	62,04	62,23	61,8	62,02	61,84
H	8,74	8,84	8,4	8,75	8,63
N	0,5	2,00	—	—	—

Formola: $C_{44}H_{71}O_{16}$.

Zwenger e Kind (2).

C	60,4	60,19	59,72	60,02	59,73
H	8,48	8,41	8,37	8,45	8,29
N	1,31	1,42	—	—	—

Formola: $C_{43}H_{71}NO_{16}$.

Kletzinsky (3).

C	61,02
H	8,47
N	3,39

Formola: $C_{21}H_{35}NO_7$.

(1) Ann. d. Ch., *110*, 167 (1859). Egli crede che la solanina non contenga azoto e quello trovato sia dovuto ad impurezze.

(2) Repert. chim. pure, IV, 74 (1862) res.; Ann. der Ch. Ph., CXVIII, 129 e CXXXIII, 341.

(3) Bull. Soc. chim., VII, 452 (1867) e Comptes Rendus, CXXVIII, 887.

Firbas (1).

C	61,2	61,11	60,93
H	8,84	8,90	8,95
N	1,39	1,30	1,56

Formola: $C_{32}H_{93}NO_{18}$.

Cazeneuve e Breteau (2).

C	60,23	60,38
H	8,68	8,66
N	2,51	2,56

Formola: $C_{28}H_{47}NO_{10}$.

Oddo e Colombano.

C	61,06	60,15	60,70	60,62
H	8,63	8,63	8,55	8,74
N	2,94	3,23	3,07	3,05

Formola: $C_{23}H_{39}NO_{8}$.

Come si vede anche per la solanina ricavata da un medesimo solano esistono differenze nella composizione centesimale trovata dai diversi chimici che l'hanno studiata. Questa differenza è molto più sensibile per l'azoto; e poichè una piccola variazione nella percentuale di questo elemento arreca notevolissima influenza nel calcolo de' rapporti atomici, a causa della piccola quantità che se ne trova rispetto agli altri elementi, molto differiscono tra di loro le formole grezze che sono state proposte.

Deve tutto ciò attribuirsi ad errori sperimentali commessi dai singoli chimici nella determinazione dell'azoto? A noi sembra molto più probabile, data questa notevole differenza, che sia dai diversi solani, che dallo stesso, secondo lo stadio di vegetazione — come potrebbe credersi per i germi di patate — si formino prodotti i quali, pur avendo analogia di comportamento, abbiano composizione diversa. Questa supposizione però esprimiamo col massimo riserbo, volendo sottoporre prima altri campioni di solanina a ricerche speciali per definire tale interessante questione.

(1) Monatsheft f. Chemie, X, 541 (1889).
(2) Comptes Rendus, CXXVIII, 887.

La solanina da noi ottenuta dal S. sodomaeum, cristallizzata dall'alcool etilico a 80°, si presenta in aghi bianchi sottili aggruppati a fiocchi: polverizzata al microscopio si mostra in scagliette trasparenti. Riscaldata incomincia a diventare bruna a 230° e fonde decomponendosi a 245°-250°.

Quando è disseccata a 105° nel modo già detto per l'analisi, conserva inalterato il suo punto di fusione.

Bollita con acqua visibilmente non vi si discioglie; però il liquido filtrato annerisce un poco il nitrato d'argento ammoniacale ed evaporato lascia uno scarsissimo residuo.

E' pochissimo solubile in alcool assoluto, come si è detto avanti, sia a freddo che all'ebollizione, di più nell'alcool acquoso e questa soluzione ha molto debolmente comportamento alcalino rispetto alla laccamuffa sensibile; se l'alcool ha la concentrazione di circa il 90° % col raffreddamento gelatinizza, ciò non avviene col solvente all'80 % o meno. Una goccia della gelatina osservata al microscopio presenta piccolissime tavolette cristalline: diluita con acqua la soluzione alcoolica bollente dà un precipitato bianco fioccoso che presenta al microscopio le stesse tavolette. Precipita egualmente se si diluisce con etere ed il precipitato è gelatinoso.

In etere assoluto ed in ligroina è quasi del tutto insolubile. In benzina poco a caldo ed il liquido filtrato s'intorbida subito e col raffreddamento dà una gelatina trasparente compatta.

Poco solubile in acetone anche a caldo, ma col raffreddamento cristallizza. Si scioglie abbastanza a freddo in alcool metilico, molto più a caldo, e questa soluzione filtrata col raffreddamento non si gelatinizza; col riposo prolungato ed evaporazione parziale del solvente dà bei cristalli che fondono però a 275°-280°. Studieremo in altro lavoro a che cosa sia dovuto questo innalzamento del punto di fusione. La soluzione metilica con benzina dà un liquido gelatinoso trasparente nel quale non si distingue sostanza solida.

La solanina da noi estratta presenta molte delle reazioni colorate che sono state descritte per prodotti di altra provenienza. Ne abbiamo fatto il confronto con un campione di solanina del commercio.

Esporremo le principali:

Trattandone una piccola quantità con una goccia d'acido s forico puro, concentrato e freddo la sostanza si colora subito giallo e tosto in rosso vivo, che poi volge lentamente al violetto al bruno. Alquanto più intensa e rapida pare sia la colorazio che dà la solanina cristallizzata dall'alcool metilico.

La soluzione in acido nitrico (D. 1,48) da principio incolo dopo un poco diventa giallo chiara, un po' più intensamente riposo. Incolora del tutto è la soluzione in acido cloridrico. U goccia d'una miscela ancora calda d'alcool assoluto ed acido s forico monoidrato (1 $^1/_2$: 1) non ci diede la colorazione verde cristalli che descrivono Cazeneuve e Breteau, mentre il liqui dopo un po' di tempo assunse un color rosa pallidissimo. Un ca pione di solanina dal S. tuberosum del commercio ci diede sub collo stesso reattivo una colorazione viola pallido ed il liquido sunse un colorito rosa.

Con ioduro doppio di bismuto e potassio dà un precipit color giallo oscuro che diventa più chiaro col riposo.

Con acido fosfomolibdico dà precipitato bianco verdastro. reattivo di Froehde-Buchinghan dà prima una colorazione gia che si arrossa ed imbrunisce dopo pochi minuti.

Molto elegante e forse più di tutte è la reazione di Missaghi però essa vien data anche dalla solanidina. Il miglior modo eseguirla è questo: si pongono alcune gocce di soluzione di solani in un vetrino d'orologio, vi si aggiungono una o due gocce di c ruro di platino in soluzione diluitissima e si evapora a bag maria a temperatura di 65°-70° fino quasi a secco: appare allo una colorazione dapprima rossa, poi di un porpora intensissi che diventa violaceo proseguendo il riscaldamento. Se appena co parsa la colorazione si cessa di riscaldare, ritirando la capsuli dal bagno la colorazione lentamente scompare; ma ritorna a co parire rimettendo la capsulina nel bagno. Ciò si può ripet quante volte piace: basta non prolungare di troppo il riscaldamer nè spingerlo al di là del necessario per ottenere la colorazione p pora. Se la soluzione della solanina è alcoolica la reazione è p sollecita.

(1) L. c.

Abbiamo osservato che una reazione colorata poco diversa vien data dal reattivo $PtI_4 + KI$: evaporando lentamente a b. m. una soluzione alcoolica di solanina con qualche goccia di questo reattivo appare una colorazione gialla che diventa poi rossa ed infine violacea con strati verdi più specialmente a freddo.

Non potemmo ripetere la reazione notata da Firbas col reattivo di Mandelin non avendo in laboratorio vanadato ammonico per poterlo preparare.

Sali di Solanina

Zwenger e Kind per i primi ed in seguito altri ne hanno descritti parecchi di costituzione non ben definita, spesso di natura gommosa [1].

Cloridrato. — Siamo riusciti a preparare il cloridrato cristallino sciogliendo la solanina in alcool assoluto che da recente era stato saturato a freddo con la corrente di HCl secco, filtrando la soluzione ed aggiungendovi etere assoluto: si formò subito un bel precipitato bianco voluminoso, che raccogliemmo su filtro, lavammo con etere assoluto e disseccammo alla pompa su paraffina e potassa.

Durante l'essiccamento andò pigliando l'aspetto un po' gommoso, ma ad essiccamento completo rimase come sostanza bianca, attaccata al filtro ma facilmente polverizzabile.

Sostanza gr. 0,4667 : AgCl gr. 0,1114.

	Trovato %	Calcolato per $C_{22}H_{39}NO_8HCl$
Cl	5,93	7,18

Al microscopio si presenta in belle scagliette cristalline splendenti, mentre quello ottenuto da Zwenger e Kind era una massa gommosa.

Riscaldato in tubicino incomincia ad annerire a circa 135°, continuando a riscaldare si va annerendo sempre più, ma lentamente e sino a 265° non fonde ma è diventato molto oscuro. Si scioglie completamente in pochissima acqua e quando è disseccato non è igroscopico all'aria conserva l'aspetto e la solubilità anche dopo più giorni.

[1] Beilstein. Handbuch d. org. Chemie, III Aufl, 3, 612.

Cloroaurato. — Trattando la soluzione acquosa del cloridrato con quella di cloruro d'oro si forma subito un abbondante precipitato giallo cristallino, che però non si può lavare a lungo con acqua perchè vi si discioglie alquanto. Per questo motivo e per la scarsezza del reattivo di cui potevamo disporre non l'abbiamo potuto preparare ancora in quantità sufficiente per l'analisi.

Disseccato su acido solforico a pressione rarefatta rimane come massa gialla, friabile, attaccata tenacemente al filtro. Riscaldato in tubicino incomincia ad oscurarsi a 115°, diventa del tutto oscuro, quasi nero, a 120° e a 122° si decompone. È solubile in alcool assoluto.

Cloroplatinato. — Si ottiene come il precedente in minuta polvere cristallina, ma è più solubile di esso nell'acqua.

Descriveremo in altra memoria a maggior conferma della formola da noi data per la solanina una serie di altri sali con acidi organici ed inorganici che il metodo da noi adottato, evitando ogni traccia di acqua, ci permette di preparare facilmente puri.

Comportamento della solanina con l'acido nitroso.

Molto interessante dal punto di vista diagnostico della funzione dell'azoto è questo comportamento da noi scoperto.

Gr. 1,42 di solanina, disciolti in cc. 0,4 di acido cloridrico (36,5 %) e circa cc. 10 d'acqua, raffreddati con pezzettini di ghiaccio, furono trattati con gr. 0,14 di nitrito sodico disciolto in acqua. Nulla si notò di appariscente e la soluzione rimase limpida incolora. Versandola però a poco a poco su quella, ugualmente limpida, di gr. 0,29 di β-naftol (1 mol.) in gr. 0,11 di KOH (1 mol.) e circa 50 cc. di acqua raffreddata con ghiaccio, questa incominciò subito a colorarsi in giallo, che andò diventando sempre più intenso mano mano che vi si aggiungeva l'altra soluzione, mentre si formava un intorbidamento. Dopo aver mescolato completamente le due soluzioni, alcalinizzando fortemente con KOH un po' del prodotto ottenuto non si formò alcun precipitato; ma la soluzione divenne anzi più limpida e di un bel giallo carico. Similmente acidificandone un'altra porzione con acido solforico non si formò subito quasi affatto precipitato, ma la soluzione si colorò intensamente in rosso: il colorito rosso diventava giallo in ambiente alcalino e

viceversa: si era quindi formata una sostanza con un processo simile a quello della formazione degli ossiazocomposti ed analogamente ad essi si comportava come indicatore. È da notare inoltre che dopo due giorni la soluzione acida di colorito rosso si trovò di un bel violetto, il quale, alcalinizzando, diventava anch'esso giallo, e ritornava violetto acidificando.

Inoltre lasciando in riposo il prodotto della reazione dopo un giorno si separò nettamente un abbondante precipitato, che venne raccolto; dopo due giorni il liquido acidificato non dava più subito il bel colorito rosso a temperatura ordinaria, o soltanto debolmente; si formava subito invece un colorito rosso violaceo riscaldando.

Noi abbiamo in corso di studio questa interessante reazione nei prodotti che ne derivano per dimostrare se veramente, come sembra, l'azoto della solanina abbia funzione di — NH_2 unito ad un nucleo di natura aromatica, ciò che renderebbe facile l'ulteriore studio della costituzione di questo complesso ed interessante principio attivo naturale, sul quale così a lungo e senza alcun risultato sicuro si è lavorato finora.

Scissione idrolitica della solanina.

Gr. 7,2 della nostra solanina furono mescolati con cc. 100 di soluzione d'acido cloridrico al 2 %. Riscaldando all'ebollizione la soluzione acquistò una colorazione giallognola e dopo circa dieci minuti si depositò sulle pareti del pallone un precipitato bianco cristallino. Perchè avvenisse la completa scissione fu necessario far bollire per circa un'ora e mezza: il precipitato allora divenne abbondante e di aspetto gommoso con colorazione gialla non molto marcata. Si raccolse su filtro, il liquido filtrato si conservò per la ricerca dello zucchero, che descriveremo più tardi; il residuo sul filtro si lavò con acqua, dopo e averlo fatto alquanto disseccare all'aria si disciolse in alcool e si trattò con soluzione di potassa: si formò un precipitato d' aspetto cistallino che divenne abbondante diluendo con molta acqua la soluzione alcoolica. Raccolto su filtro, lavato con acqua, disseccato all'aria e poi polverizzato, venne purificato sciogliendolo in etere (dove è tanto più solubile quanto più puro, mentre la solanina, come abbiamo detto

vi è del tutto insolubile). Da questo solvente però cristallizza male e troppo lentamente. Perciò conviene scacciare dal liquido filtrato il solvente per distillazione, ridisciogliere il residuo in etere bollente, filtrare e scacciare di nuovo il solvente e cristallizzare infine il residuo, così liberato dalla solanina, una o due volte dall'alcool al quale si va aggiungendo a poco a poco dell'acqua sino ad avere una soluzione satura all'ebollizione.

A questo modo col raffreddamento si ebbe subito un bel deposito bianco cristallino.

Per tutte le analisi come per la determinazione del peso molecolare s'impiegò sostanza disseccata a 105° in corrente d'aria sino a peso costante.

I. Sostanza gr. 0,3019 : CO_2 gr. 0,8583, H_2O gr. 0,2834.

II. Sostanza gr. 0,3710 : N cc. 15,75 a 11°,7 e mm. 763 di Hg.

III. Sostanza gr. 0,3829 : N cc. 15,52 a 9°,3 e mm. 767 di Hg.

	Trovato %			
	I	II	III	
C	80,54	—	—	
H	10,43	—	—	
N	—	5,05	4,90	media 4,97

Per calcolare da questa composizione la formola grezza abbiamo riferito nei rapporti atomici i valori degli altri elementi a quello dell'azoto preso come uno, invece che all'ossigeno, quantunque questo si trovasse rappresentato con una cifra minore, perchè nella percentuale dell'ossigeno ricavata per differenza si accumulano tutti gli errori sperimentali delle altre determinazioni. La formola che più si avvicina coi nostri dati di analisi è $C_{19}H_{29}NO$, per la quale si calcola.

C	79,29
H	10,28
N	4,86

Sono concordanti i valori per H e N, però manca circa 1 % di C. Occorrerà ripetere la combustione, forse parecchie volte, per definire questa differenza, ciò che non abbiamo potuto fare per ora per mancanza di altro prodotto puro.

Il peso molecolare che abbiamo trovato per la solanidina dà abbastanza conferma ad una formola così piccola. Fu determinato col metodo crioscopico in soluzione acetica. A differenza della solanina la solanidina si scioglie facilmente nell'acido acetico glaciale a temperatura ordinaria, quindi si può impiegare per essa il metodo delle aggiunzioni successive di sostanza.

Ecco i risultati:

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso mol.
0,6636	0°,079	327
1,3965	0°,197	277

Per $C_{19}H_{29}NO$ si calcola $M = 287$.

Per il confronto riportiamo anche qui i dati analitici forniti da altri chimici per la solanidina:

Gmelin.

C	83,96	85,10
H	10,76	10,89
N	—	—

Zwenger e Kind.

C	81,08	80,93	81,05	80,78
H	11,81	11,15	11,09	11,21
N	3,78	3,83	3,75	—

Formola: $C_{25}H_{40}NO$.

Firbas.

C	81,36	81,55
H	10,72	10,66
N	2,58	2,24

Formola: $C_{40}H_{61}NO_2$.

La solanidina da noi ottenuta per cristallizzazione dà alcool acquoso si presenta in belle e piccole squamette bianche di splendore madreperlaceo. Fonde a 190-192° e dopo raffreddamento si so-

lidifica e ritorna a fondere alla medesima temperatura. Sul punto di fusione della solanidina si hanno pure notevoli discrepanze in letteratura; esso si fa variare da un minimo di 180 183° dato da alcuni, a 191° (Firbas), a 208° (Hilger e Martin). Un campione di solanidina proveniente dalla fabbrica Schushard che si trovava in laboratorio, purificammo col processo da noi descritto, cioè passandolo due volte in soluzione in etere per levare ogni traccia di solanina e cristallizzandolo quindi da alcool acquoso, presentò il medesimo aspetto cristallino del prodotto da noi ottenuto; però fuse al medesimo termometro a 210-214°, come prima d'averlo noi purificato.

È facilmente solubile negli alcoli metilico ed etilico, un po' più difficilmente in etere, poco in acetone anche a caldo ed in ligroina, dalla quale si ha in minuti cristallini. La soluzione alcoolica ha reazione leggermente alcalina. Non riduce nè il nitrato di argento, nè il cloruro d'oro, nè le soluzioni alcaline d'ossido di rame.

I sali di solanidina si preparano facilmente essendo alcuni di essi pochissimo solubili in acqua, come il cloridrato ed il solfato.

Il cloridrato precipita pure subito facendo gorgogliare una corcente di HCl secco nella soluzione della sostanza in etere assoluto.

Facendo bollire a ricadere per cinque ore la solanidina con eccesso d'anidride acetica e versando il prodotto della reazione in acqua, quando tutta l'anidride è sparita, resta una polvere bianca e alcalinizzando le acque madri nulla precipita subito e soltanto qualche leggero fiocco dopo più giorni di riposo.

La solanidina finalmente mostra rispetto all'acido nitroso il medesimo comportamento della solanina, cioè sembra che anch'essa subisca la diazotazione, perchè la soluzione acquosa otteuuta trattando 1 mol. di base con 2 mol. di HCl e 1 mol. di nitrito sodico filtrata e versata su quella pure limpida di 1 mol. di β naftol e 1 mol. di KOH dà subito una colorazione giallo ascura, un po' torbida; questo prodotto di reazione, analogamente a ciò che abbiamo descritto per la solanina, alcalinizzato fortemente non dà precipitato, anzi la soluzione diventa più limpida e colorata di un bel giallo; acidificata invece fortemente con acido solforico assume un bel colorito rosso, che diventa giallo alcalinizzando e viceversa. Anche in questo caso si forma dunque un indicatore di reazione, con la differenza rispetto alla solanina che la soluzione acida di colorito rosso con-

servata per due giorni non passa come l'altro in violetto, ma rimane rossa per più lungo tempo; ma poi anch'essa diventa violetta.

Sono fatti tutti interessanti per la costituzione della sostanza, che studieremo estesamente in altra memoria, quando ci potremo procurare altro materiale sperimentale.

In quanto allo zucchero che si forma nell'idrolisi assieme alla solanidina, aspettando di poter completare le nostre ricerche, perchè non siamo riusciti finora ad ottenerlo cristallizzato, diremo che la soluzione acquosa neutra di esso, decolorata per ebollizione con carbone animale, ha potere rotatorio destrogiro. Trattata a caldo con fenilidrazina in presenza d'acido acetico dà subito un osazone, che cristallizza facilmente e bene da alcool acquoso (2 : 1) in aghi di colorito rosso mattone, i quali incominciano a diventare oscuri a 184° e fondono decomponendosi a 186°. Esso contiene il 15,81 % di azoto cioè è un esosoosazone $C_{18}H_{22}O_4N_4$, per i quali si calcola % N 15,6.

Certamente non riesce facile ancora capire, con le conoscenze acquistate in questo lavoro, in qual modo per idrolisi di una sostanza della formola $C_{23}H_{39}O_8N$ possano risultare la solanidina $C_{19}H_{29}ON$ ed un esoso $C_6H_{12}O_6$.

Sono formole queste della solanina e solanidina che l'esperienza de' lunghi e pur troppo infruttuosi lavori degli attri c'insegna a dover ritenere non come definitive, in un campo così fallace, dove i più piccoli errori sperimentali, tollerabili in tutte le determinazioni di azoto, fanno modificare invece per queste due sostanze notevolmente la formola grezza.

Intanto parecchie difficoltà sperimentali abbiamo superate con processi nuovi, come quelle della scrupolosa purificazione della solanina e della solanidina, della determinazione dei loro pesi molecolari, della preparazione dei sali puri di solanina del tutto anidri; un fatto molto interessante abbiamo scoperto, cioè il comportamento della solanina e della solanidina rispetto all'acido nitroso in modo analogo a quello delle basi aromatiche.

Ci siamo dunque aperta la strada a più ampie ricerche sia di controllo alle attuali sia nuove che mirino alla costituzione della solanidina e della solanina strada che stiamo già percorrendo.

Cagliari, Istituto di Chimica generale dell'Università.

Clorurazione dell'alcool propilico normale.

Nota di GIUSEPPE ODDO e GUIDO CUSMANO.

(Giunta il 2 settembre 1904).

La clorurazione diretta dell'alcool propilico normale è stata studiata da Spring e Tart nel 1890 e da A. Brochet nel 1897.

I primi [1], volendo preparare il cloral propionico, fecero agire il cloro nelle medesime condizioni che si usano per il cloralio ordinario; e riuscirono a separare assieme a cloruro di propile e prodotti ulteriori di clorurazione di esso, una sostanza cristallina p. f. 111-112°, che dimostrarono essere un polimero dell'aldeide 2.2 bicloropropionica:

$$(CH_3 . CCl_2 . COH)_n$$

Brochet, in occasione delle sue estese ricerche sull'azione del cloro sugli alcooli [2], ne studiò il comportamento a freddo e ottenne esclusivamente un etere propilico biclorurato, al quale attribuì la formola:

$$CH_3 . CHCl . CHCl . O . C_3H_7$$

e ne descrisse alcuni derivati, tra i quali più interessante l'aldeide 2. cloropropionica, allora sconosciuta.

L'anno scorso noi, avendo intrapreso lo studio dell'azione diretta del cloro sull'etere propilico [3], che non era stato mai tentato, siamo riusciti a isolare due eteri propilici alogenati, di cui uno bi- e l'altro triclorurato.

Il nostro etere biclorurato bolliva a 97-100° a mm. 15 di mercurio di pressione e a 165-170° a pressione ordinaria; quello descritto da Brochet invece a 80° a mm. 15 di mercurio e a 176° a pressione ordinaria; tuttavia il nostro, come quest'altro, per decomposizione ci ha fornito la medesima aldeide 2. cloropropionica:

$$CH_3 . CHCl . CHO$$

(1) Bull. Soc. chim., III, 402.
(2) Ann. Chim. Phys., X, 335.
(3) Gazz. chim. ital., XXXIII, II, 424.

Poichè tale fatto da solo non basta, come invece ha creduto Brochet, per dimostrare che i due atomi di cloro nell'etere si trovano in posizione 1.2 e nello stesso propile, abbiamo voluto ripetere la preparazione fatta da quel chimico allo scopo di studiare se i due eteri clorurati fossero identici o no.

Le nostre ricerche, più volte ripetute, ci dimostrarono che la clorurazione dell'alcool propilico normale non si compie in modo così uniforme, come ce l'ha descritto Brochet, tanto da dar origine *unicamente*, com'egli afferma [1], e con notevole rendimento all'etere propilico biclorurato 1.2. Basterà dire che avendo impiegato in tre preparazioni successive gr. 1200 di alcool, abbiamo potuto isolare dopo un frazionamento lungo e penoso durato parecchi giorni non già gr. 1380 di un prodotto a punto d'ebollizione costante 176°, come egli asserisce, ma soltanto gr. 170 di un liquido che, come il nostro etere biclorurato, bolliva a pressione ordinaria a 165-170°; il quale tuttavia non era un prodotto definito, ma ancora una mescolanza che non si riusciva a purificare ulteriormente e conteneva circa il 6 % in meno di cloro della quantità calcolata per l'etere biclorurato preteso da Brochet. Conteneva però in gran parte di quest'etere: siamo riusciti a dimostrarlo, preparandone il composto con la piridina, che dà un sale platinico ben definito, il quale facilmente si può purificare per cristallizzazione frazionata Abbiamo ottenuto da esso un residuo platinico corrispondente esattamente a quello calcolato per l'etere biclorurato. Di più, per decomposizione con acido solforico il liquido p. e. 165-170° ci ha fornito l'aldeide 2-monocloropropionica; però a differenza di quella ottenuta dal nostro etere biclorurato quest'aldeide col riposo non si polimerizza, come aveva osservato lo stesso Brochet, ciò che forse è da attribuirsi alle impurezze che la inquinano, difficilmente separabili per distillazione.

Tutto il resto del prodotto ottenuto nella clorurazione dell'alcool era una mescolanza di liquidi che bollivano a temperatura inferiore a 165° e superiore a 170°, senza alcun'altra sosta termometrica; dalla quale perciò non siamo riusciti a separare alcun altro prodotto definito. Rimase inoltre alquanto alcool inalterato.

Senza dubbio dunque il metodo di Brochet per la preparazione

[1] L. c. p. 336.

di quell'etere biclorurato e dell'aldeide 2.cloropropionica, che ne deriva, non è da consigliarsi perchè fornisce scarso rendimento e prodotto molto impuro.

Non possiamo poi accettare l'interpretazione che egli dà del processo di formazione di questo, come di altri eteri biclorurati; perchè, a nostro avviso, esso non corrisponde ai fatti.

Egli incomincia con ammettere che la nota reazione con la quale Wurtz e Frapolli [1] ottennero l'etere etilico monoclorurato saturando con acido cloridrico un miscuglio preventivamente fatto d'aldeide acetica e alcool etilico, reazione che, con processo generale ha servito alla sintesi di molti eteri alogenati, si compia nel seguente modo: anzi tutto l'aldeide addiziona acido cloridrico e dà l'alcool alogenato:

$$CH_3 . C{=}O^{H} + HCl = CH_3 . CH_3{<}^{Cl}_{OH}$$

quest'alcool poi, per l'azione disidrante dell'acido cloridrico, elimina una molecola d'acqua con l'alcool etilico e dà l'etere monoclorurato:

$$CH_3 . CH{<}^{Cl}_{OH} + CH_3 . CH_2OH = CH_3 . CHCl . O . C_2H_5 + H_2O$$

Ammette d'altra pa te che per azione del cloro sull'alcool propilico, come anche sull'etilico, sull'isobutilico e sull'isoamilico, si formi direttamente in prima fase l'alcool biclorurato e che questo fornisca l'etere biclorurato dissimmetrico per la reazione di Wurtz e Frapolli, interpretata nel modo suddetto.

Tutto questo, dicevamo, non corrisponde ai fatti. È osservazione ovvia che quando si mescola una di quelle aldeidi con l'alcool a molecole eguali si ha sempre sviluppo di calore, che dinota l'effettuarsi d'una combinazione; quindi nella reazione di Wurtz e Frapolli, prima che intervenga l'azione dell'acido cloridrico, l'aldeide è sparita — tutta o in gran parte — e si è formato l'alcoolato:

[1] Comptes Rendus XLVII, 418 (1858).

$$R.C\overset{H}{=}O + R.CH_2.OH = R.\underset{\underset{OH}{|}}{CH} - O - CH_2R$$

Di questi alcoolati alcuni sono abbastanza stabili alla loro temperatura d'ebollizione e si sono potuti descrivere, altri no; ma non pertanto possiamo negarne l'esistenza a temperatura ordinaria, che come avremo occasione di comunicare in altro nostro lavoro, si può sempre dimostrare.

Ora essendo l'alcoolato a sua volta un alcool, è evidente che per azione dell'acido cloridrico a temperatura ordinaria, come tutti gli alcooli, deve dare l'ester, sostituendo OH con Cl, dando così origine all'etere alogenato [1].

Inoltre se si dovesse ammettere che nell'azione dell'acido cloridrico sull'aldeide rimasta ancora inalterata si formasse veramente l'alcool alogenato, non si saprebbe capire perchè l'azione disidratante che eserciterebbe l'acido cloridrico si dovesse svolgere solamente tra una molecola di alcool alogenato e l'altro no e non anche tra due molecole del primo, dando origine ad un etere alogenato simmetrico. Senza dire poi che a temperatura ordinaria l'azione disidratante dell'acido cloridrico su un alcool o un miscuglio di alcooli alifatici per fornire gli eteri semplici non avviene o molto difficilmente.

Dimostrata erronea l'interpretazione data da Brochet alla reazione di Wurtz e Frapolli, cade con essa quella della formazione dell'etere biclorurato col medesimo meccanismo e l'altra ipotesi arbitraria della formazione precedente dell'alcool biclorurato.

E però, poichè noi abbiamo trovato che nell'azione diretta del cloro sull'etere propilico, come sull'etilico a temperatura ordinaria, si forma un etere biclorurato, riteniamo che la formazione di esso nella clorurazione dell'alcool — per quanto scarsa — si debba interpretare ammettendo che il cloro in prima fase agisca

[1] Questa reazione di Wurtz e Frapolli è andata spesso incontro ad interpretazioni arbitrarie per inesatta o insufficiente nozione dei fatti. Ci limiteremo qui a citare la memoria di Ad. Claus ed E. Trainer (Berichte *1886*. 3004) nella quale si trovano inoltre considerazioni teoriche certamente erronee fondate principalmente sulla sconoscenza che gli acetali misti tendono anche per semplice ebollizione a trasformarsi nel miscuglio degli acetali semplici (Vedi G. Oddo ed E. Mameli, Gazz. Chim. ital., 1903, II, 415).

da ossidante, trasformando l'alcool in aldeide, a traverso o no alla formazione del prodotto di sostituzione:

$$CH_3 . CH_2 . CH \begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$$

il quale eliminando acido cloridrico dà l'aldeide, prodotto però che non si riesce a isolare.

L'aldeide in presenza dell'eccesso di alcool dà l'alcoolato:

$$CH_3 . CH_2 . C \begin{cases} H \\ = O \end{cases} + CH_3 . CH_2 . CH_2 . OH = CH_3 . CH_2 . \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - O - C_3H_7$$

e questo per azione dell'acido cloridrico, che intanto si è accumulato, si eterifica dando l'etere monoclorurato:

$$CH_3 . CH_2 . \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - O - C_3H_7$$

etere il quale esposto, com'è, all'azione del cloro ne fissa ancora un altro atomo, dando il biclorurato. Questo prodotto resiste in parte a quella temperatura all'azione ulteriore del cloro, e perciò se ne ricava una certa quantità inalterato, in parte si trasforma nei termini di clorurazione superiore, che mescolati come sono ad altri prodotti secondari della reazione non si riesce a isolare.

Con ciò pertanto abbiamo voluto dare l'interpretazione del meccanismo di formazione dell'etere propilico biclorurato nella clorurazione dell'alcool e non di tutto il processo di clorurazione dell'alcool medesimo, come ha creduto di fare Brochet; processo, come abbiamo osservato nelle nostre esperienze, molto complesso e quindi integralmente mal definibile.

PARTE SPERIMENTALE.

Usammo alcool propilico normale fornitoci da Kahlbaum, p. e. 96 $^1/_2$-97^0.

Le esperienze furono eseguite una in primavera e tre in lu-

glio, all'aria aperta, in luogo direttamente colpito dal sole: i risultati furono sempre identici.

Il cloro secco si fece gorgogliare nell'alcool contenuto in un pallone immerso nel ghiaccio: esso per qualche istante si sciolse colorando, ma subito dopo si combinò totalmente, qualunque fosse la rapidità del suo passaggio e la temperatura esterna. Questa da principio fu tenuta molto bassa per evitare che il liquido si riscaldasse. L'operazione condotta a periodi di sette ore — per approfittare del sole — si interrompeva di tanto in tanto sia per determinare l'aumento del peso, sia per rifornire l'apparecchio che sviluppava il cloro. Alla ripresa prima si faceva raffreddare bene il recipiente e poi si immetteva il gas. La sera il pallone si lasciava in bagno d'acqua e la mattina seguente si trovava che il liquido era divenuto rossastro; ma il passaggio del cloro ne determinava subito lo scoloramento. Durante le prime 7-8 ore dell'esperienza lo sviluppo dell'acido cloridrico era nullo o quasi; gradatamente esso si faceva abbondante e venivano trasportate sostanze organiche; verso la fine dell'operazione sfuggiva anche cloro. Allora sulle pareti delle bocce di lavaggio, messe in seguito al pallone, si formavano cristallini incolori, p. f. 106-108°, d'odore di canfora, che all'aria volatilizzano, mentre al fondo delle bocce stesse si raccoglieva qualche goccia oleosa.

Nelle tre preparazioni eseguite in luglio impiegammo in ognuna gr. 400 di alcool e si fece passare cloro fino a che non si raggiunse un aumento di peso di gr. 285, che tanto ne ottenne Brochet. In tutte e tre le esperienze condotte la prima a una temperatura media di 12-15°, mai più di 20° e le altre due di 8-10°, mai più di 15°, abbiamo osservato che di cloro nelle prime 6 ore ne veniva assorbito 155-160 gr.; nelle 6 ore successive 75 80 gr.; durante la tredicesima o la quattordicesima ora principiava la divisione del prodotto della reazione, divenuto torbido e denso, in due strati e allora l'assorbimento del gas diveniva difficile e lento, tanto che una diecina di gr. prima dell'aumento indicato da Brochet, il peso del pallone si faceva costante, ciò che fu osservato in un'esperienza per cinque ore continue. A questo punto pertanto si sospendeva l'operazione, durata all'incirca 20 ore (Brochet dice una giornata) e si separavano in imbuto a rubinetto i due strati.

In tutte e tre queste esperienze lo strato inferiore pesava gr. 350, invece di 460 trovati da Brochet; di più gr. 30 circa di olio precipitarono dallo strato superiore mediante aggiunta d'acqua. Quest'olio fu esaminato a parte, ma si comportò come il prodotto principale.

Strato superiore. — È un liquido sciropposo, fumante, da prima incoloro, che diventa a poco a poco rossastro e poi nero, ha buon odore di frutta. Se si diluisce con acqua dà uno scarso precipitato oleoso, come si è detto innanzi.

Poco più di un sesto di esso fu trattato, raffreddando, con carbonato sodico per neutralizzare la maggior parte dell'acido cloridrico discioltovi, poi saturato con cloruro sodico ed estratto con etere, l'aggiunta del quale diè sviluppo di calore. Si separò uno strato molto abbondante, da cui scacciato l'etere si ebbe per distillazione frazionata piccola quantità d'idrato d'aldeide 2 cloropropionica; circa la metà del volume era alcool inalterato p. e. 95-97°; il rimanente acqua e infine soluzione di acido cloridrico a punto d'ebollizione costante 110°. Diluendo però l'alcool con acqua si separò piccola quantità di olio che venne alla superficie e raccolto e disseccato su cloruro di calcio distillò senza alcuna fermata tra 90 e 220°.

Strato inferiore. — Liquido mobilissimo, un po' torbido, fumante; liberato dall'acido cloridrico per mezzo d'una corrente di aria secca e dall'umidità con cloruro di calcio, divenne limpido, leggermente colorato in giallo; spandeva pochi fumi, odorava gradevolmente, irritando poco le mucose.

Fu frazionato a pressione ridotta a 15 mm. di mercurio; le prime gocce passarono intorno a 40°, piccola quantità fino 100°; poi mentre la distillazione si manteneva lentissima la temperatura salì a 130° e tra 130-140° e 140-150° si raccolsero le due porzioni più rilevanti, l'ultima delle quali ridistillò, alla stessa pressione, tra 124 e 135°. I residui fornirono frazioni p. e. fino 140° e poi 140-155° abbondante, e altre minori colorate in rossastro, senza sosta fino a 195°; da questo punto fino 216° si ebbe ancora un distillato abbondante, mentre la pressione andava aumentando e si svolgevano torrenti di gas; quindi si sospese di riscaldare: il residuo era ancora abbastanza grande, nero carbonioso.

Tutto il liquido raccolto al di sotto di 140° a pressione ridotta fu distillato a pressione ordinaria: esso si mostrò piuttosto stabile, perchè lo sviluppo d'acido cloridrico durante l'ebollizione fu lento. La prima volta, cominciando da 120°, esso passò quasi tutto al di sotto di 162°, malgrado che a pressione ridotta fosse stato raccolto a temperatura alquanto elevata; piccola quantità tra 162-180° e scarso residuo. Ciascuna delle frazioni ottenute, cominciando dalla più bassa, fu ridistillata riunendo il residuo, sempre maggiore della metà, al'a frazione successiva e così di seguito fino a che il residuo di quella precedente a 162° non fu riunito al liquido raccolto fra 162 180°. Questo miscuglio però, ridistillato, dette tutte le frazioni ottenute prima. Per ciò si dovette procedere in modo diverso: da ognuna di esse, con ripetute distillazioni, fu separata la frazione 165-170°; a questo modo si poterono ottenere gr. 170 di liquido che fu analizzato e studiato.

Da tutte le frazioni a p. é. inferiore e superiore a questa sino a 190° non abbiamo potuto ricavare alcun altro prodotto che presentasse un punto d'ebollizione con una certa sosta termometrica. Della frazione abbondante che bolliva a pressione ordinaria a temperatura superiore a 190° non ci siamo occupati, perchè col riscaldamento cominciava a decomporsi notevolmente. Diremo però che tutte queste frazioni a punto d'ebollizione inferiore e superiore a 165-170° decomposte con acido solforico alla temperatura di 135-140° fornirono scarsissima quantità di aldeide 2. cloropropionica, ciò che dimostra che di etere biclorurato mescolato ad altri prodotti ne contenevano ancora poco.

Frazione raccolta a 165-170°. — È un liquido quasi incoloro, mobile, d'odore grato di frutta, irrita poco le mucose subito, alquanto per azione continuata.

Determinazioni di cloro:

I. Sostanza gr. 0,2310: AgCl gr. 0,3325.

II. Sostanza gr. 0,2384: AgCl gr. 0,3404.

	Trovato %		Calcolato per $C_5H_{12}Cl_2O$
	I	II	
Cl	35,59	35,30	41,45

Evidentemente si aveva ancora una mescolanza ben lontana

dell'etere biclorurato indicata da Brochet. Decomposto con acido solforico alla temperatura di 135-140° forni circa 10 gr. d'aldeide 2. cloropropionica p. e. 86-88°, che col riposo anche prolungato non si polimerizzò.

Azione della piridina sul prodotto p. e. 165-170°.

Per ricercare se in questa frazione era veramente contenuto un etere biclorurato abbiamo pensato di prepararne il composto piridico, e di questo il sale platinico, che Litterscheid [1] trova facilmente cristallizzabile per altri eteri clorurati.

A tale scopo abbiamo trattato gr. 8,55 ($^1/_{20}$ mol. calcolata come dicloro etere) di quel liquido sciolto in etere assoluto, con gr. 3,95 ($^1/_{20}$ mol.) di piridina egualmente in soluzione eterea: si ebbe subito un intorbidamento con fiocchi bianchi, leggieri: a poco a poco, però, il liquido divenne limpido e sulle pareti e al fondo del recipiente si raccolsero goccioline incolore. Dopo qualche settimana separammo un precipitato gommoso rossastro, che pesava gr. 5,75: la soluzione eterea seguitò a depositare altro prodotto.

Il composto piridico, così ottenuto, si sciolse facilmente nell'acqua, dando una soluzione rossastra, da cui con tetracloruro di platino avemmo un precipitato voluminoso giallo chiaro. Questo, raccolto e lavato si sciolse in parte all'ebollizione in poca acqua addizionata con acido cloridrico: la porzione rimasta indisciolta fu identificata per cloroplatinato di piridina; quella che cristallizzò dalla soluzione, dopo ripetute purificazioni si presentò come una sostanza formata da minuti cristallini giallo arancio, p. f. 185-187° con decomposizione, che fu analizzata.

Sostanza gr. 0,2100: Pt gr. 0,0488.

	Trovato %	Calc. per $(C_6H_{12}Cl_2O \cdot C_5H_5N)_2PtCl_4$
Pt	23,23	23,27

Nel liquido p. e. 165-170° dunque contenuto un etere propilico diclorurato.

Cagliari, Istituto di chimica generale dell'Università, agosto 1904.

[1] Liebig's Ann., *330*, I. 118.

Sui 5-azoeugenoli e la loro costituzione.

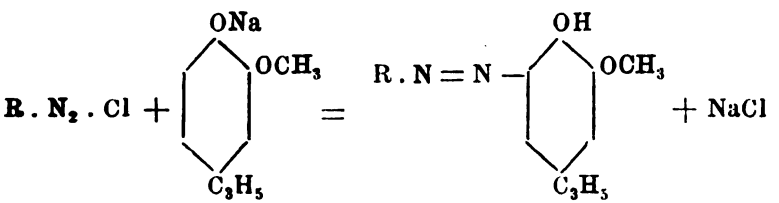
Nota di GIUSEPPE ODDO ed ERNESTO PUXEDDU.

(*Giunta il 2 settembre 1904*).

Quantunque l'eugenolo si trovasse in commercio a buon mercato, non se ne conoscevano finora i suoi azocomposti che, come vedremo sperimentalmente, era da prevedere dovevano presentare un certo interesse.

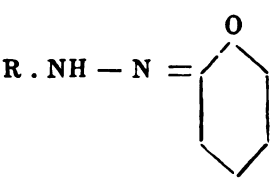
Si dovesse attribuire ciò a mancanza di tentativi ovvero a difficoltà sperimentali, noi abbiamo cercato di colmare questa lacuna; e ci siamo riusciti, raggiungendo così uno degli scopi, se non il precipuo, del nostro lavoro.

Quando si fa agire a freddo, agitando, sulla soluzione alcalina dell'eugenolo quella d'un diazoniosale a molecole uguali avviene subito la precipitazione di belle sostanze colorate, di aspetto cristallino, facilmente purificabili, con rendimento quasi teorico, che sono appunto gli azoeugenoli, secondo la nota equazione di formazione:



Ne descriveremo in questa memoria soltanto tre, scelti col nuovo residuo aromatico di natura diversa, cioè il benzolazo —, il m.bromo benzolazo —, e il β.naftilazocomposto. Altri ne verranno pubblicati prossimamente per estenderne la serie e a più larga conferma di alcuni fatti che metteremo in evidenza in questa memoria.

Per quanto riguarda lo loro costituzione si cade nella diuturna questione, che dura da circa venti anni, se cioè gli ortossiazocomposti debbano considerarsi come veri ossiazocorpi, dalla formola sopra riportata, o invece come idrazoni degli ortochinoni:

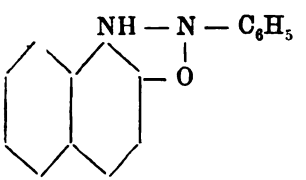


Prima però d'accennare fugacemente la copiosa letteratura, che s'è accumulata e va tutti gli anni accumulandosi in favore dell'una o dell'altra formula, quantunque prevalgano ora i partigiani della formula chinonica, diremo che quando la soluzione di un problema, la quale a prima giunta si può credere non presenti grandi difficoltà, malgrado tutti gli sforzi si lascia a lungo attendere tra due ipotesi opposte, sorge legittimo il sospetto che nessuna di esse sia sufficiente ad interpretare i fatti e quindi accettabile.

Questo sospetto diventa convinzione pensando che la questione degli ortoossiazocomposti nella sua essenza non può ritenersi, come si è fatto finora, eccetto qualche tentativo quasi indiretto [1], come isolata nella chimica organica; molte altre del tutto analoghe, ugualmente a lungo discusse, senza aver trovato ancora una soluzione generalmente accettata, vanno ad essa collegate; come, per esempio, quella dei paraossiazocomposti, che alcuni ritengono pure di forma chinonica; dei nitrosofenoli orto e para, ritenuti da altri come ossime di chinoni; dei cosidetti azocomposti misti, che molti credono idrazoni dei dichetoni; di alcuni isonitrosoacetoni; di alcuni nitrocomposti specialmente alifatici non saturi; delle chinonimidi alle quali si riattaccano alcuni derivati interessanti del trifenil-carbinolo etc. per citare i capitoli più comuni.

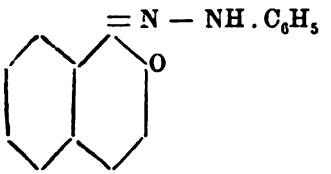
Sono tutte questioni che con una sana critica dei fatti non si può fare a meno di collegare: e dopo questo lavoro di coordinazione nulla di strano che si senta la mancanza d'un'interpretazione generale comprensiva, che, coordinando tutto sotto unico concetto fondamentale, faccia sparire i dissidi e apra la strada a nuove e più libere speculazioni e indagini su quei campi medesimi.

Era stato osservato da C. Liebermann [2] che mentre il benzol-azo-αnaftolo è solubile negli alcali, l'isomero β non lo era, e questo fatto egli aveva cercato di spiegare ammettendo per quest'ultimo la costituzione anidridica:

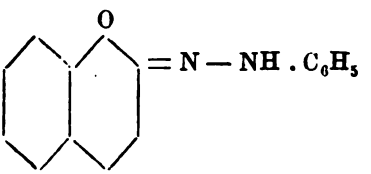


[1] Hantzsch, Berichte, XXXII, 575 (1899). Vedi inoltre le numerose memorie del medesimo autore sui pseudoacidi.
[2] Berichte, XVI, 2858 (1883).

Tuttavia la questione attuale sulla costituzione degli orto ossiazocomposti, in modo analogo e quasi contemporaneamente ad altre della medesima natura [1] sorse per caso nel 1884, assieme a quella degli isomeri para, per la scoperta fatta da Zincke e Bindewald [2], che l'idrazone dell'α-naftochinone era identico col benzolazo α naftolo. L'idrazone del β-naftochinone era invece diverso dal benzolazo-β naftolo, ma somigliava ad esso nel comportamento; e quantunque all'isomero α, avendone confermata la solubilità negli alcali, come negli acidi, e preparato degli eteri, abbiano attribuito la formola fenolica; per il composto β, avendolo trovato, come aveva già riconosciuto Liebermann, indifferente verso gli alcali e gli acidi, lo ritennero isomero di posizione con l'idrazone del β-naftochinone, come mostrano i seguenti schemi:



Benzolazo-β-naftolo



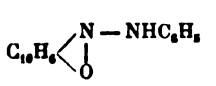
Idrazone del β-naftochinone

pur non essendo riusciti ad ottenerne la decomposione idrolitica in fenilidrazina e β-naftochinone.

Questa ipotesi trovò conferma di non poco valore nel fatto scoperto da Goldschmidt e Brubacher [3] nel 1891, i quali per ridu-

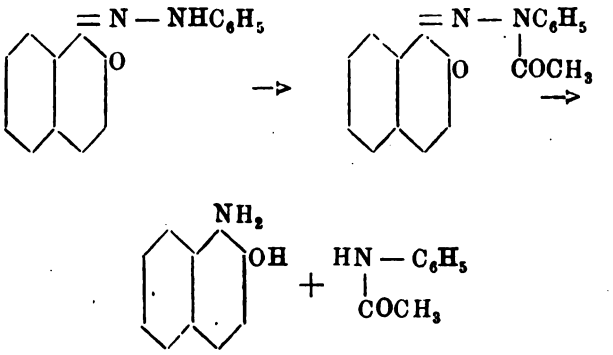
(1) Berichte, XVII, 213 (1884). Sui nitroso fenoli e le chinon ossime di Goldschmidt; e tre anni dopo: (Berichte XX. 2942, 3192, 3284 (1887)) « Sugli azocorpi misti » di Iapp e Klingemann. Era quel periodo di tempo in cui si studiarono l'idrossilamina e la fenilidrazina come reattivi per caratterizzare l'ossigeno carbonilico: si ebbe così l'occasione di scoprire accidentalmente alcuni casi d'identità di ossime e idrazoni con sostanze che erano state preparate con altri processi, alle quali per il modo di formazione s'erano attribuite formole di costituzione diverse di quelle delle ossime e degli idrazoni; come per esempio, la chinonossima col nitrosofenolo, l'idrazone dell'acido piruvico con l'acido α-azopropionico etc., che fecero sollevare discussioni, le quali prima non esistevano e che tuttora si agitano sulla costituzione di quei corpi.

(2) Berichte, XVII, 3026 (1884). Vedi anche Berichte, XIX, 2482 (1886). Però Zincke in collaborazione con Lawson finisce con ammettere anch'esso per il benzolazo-β naftolo una formola anidridica:



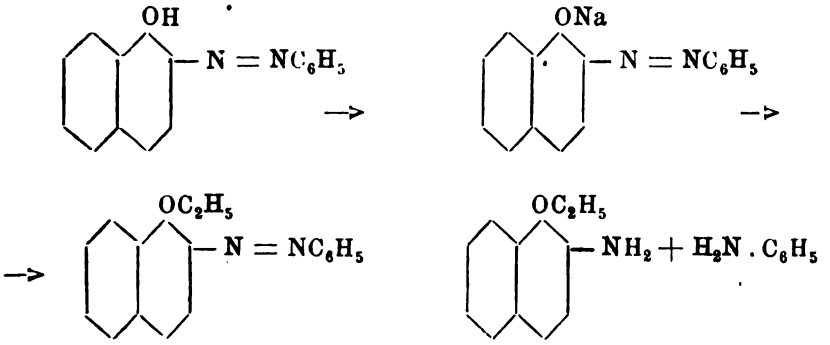
(3) Berichte XXIV. 2300. Vedi anche Goldschmidt e Rosell ,Berichte, XXIII. 487 (1890) Goldschmidt e Pollak Berichte XXV. 1324 (1892).

zione dell'acetil-, o del benzoilderivato di quel corpo, come pure di molti altri ossiazo-composti orto, ottennero acetil- o rispettivamente benzoilanilina e l'aminofenolo corrispondente. Dalla costituzione di un derivato si credettero senz'altro autorizzati a risalire a quella del prodotto di origine e si rappresentò tutto con i seguenti schemi:



Ma fatti decisivamente contrarii qualche mese prima avevano pubblicato Noelting e Grandmougin [1] sull'idrazone del β-naftochinone, che, come abbiamo detto, Zincke e Bindewald avevano ritenuto isomero di posizione del benzol-azo-β-naftolo e all'uno e all'altro avevano attribuito formula chinonica. Essi trovarono quel corpo insolubile a freddo negli alcali; a caldo vi si scioglie alquanto, ma col raffreddamento precipita in massima parte inalterato. Molto facilmente però si scioglie negli alcooli metilico ed etilico se contengono combinata la quantità teorica per esso di sodio (1 at : 1 mol) e le soluzioni rosso oscure che si ottengono per aggiunta di acqua non riprecipitano, mentre gli acidi vi precipitano l'idrazone inalterato. Ne poterono perciò preparare l'etere etilico, il quale per riduzione forni anilina, e nessuna traccia di monometilanilina; e ciò mostrava che l'etile, come il sodio e come l'idrogeno ch'era stato sostituito nel prodotto primitivo, doveva essere attaccato all'ossigeno, e al corpo si doveva attribuire la formola fenolica:

[1] Berichte, XXIV, 1592 (1891).



A conferma di ciò constatarono che questa soluzione alcalina alcoolica acquosa si comporta rispetto al cloruro di diazoniobenzina come quelle alcaline dei fenoli; perchè analogamente riuscirono a preparare il disazocomposto; e finalmente contro la formola chinonica addussero il fatto che il corpo primitivo bollito per più giorni in soluzione alcoolica con cloridrato o acetato d'idrossilammina non dà l'idrazonossima, ma rimane inalterato; così pure in tubi chiusi.

Lavori contemporanei o posteriori non fecero che confermare per altri ortoossiazocomposti il comportamento generale di quelli che abbiamo presi in considerazione finora, quale risulta dalle esperienze fondamentali che abbiamo riassunto; ma il dissidio tra i partigiani della formula fenolica e quella chinonica [1] è continuato, nè molti fatti nuovi sono intervenuti a gettare un po' più di luce sulla natura di questi composti. Per citarne qualcuno, Pherson, che si occupò dei paraossiazocorpi, trovò che il vero chinonbenzoilidrazone para, da lui preparato facendo agire la benzoilfenilidrazina sul chinome, reagisce con la fenilidrazina molto energicamente, in forma esplosiva, come gli altri chinoni; mentre invece abbiamo detto non reagiscono con essa gli ortoossiazocomposti. Malgrado ciò anch'egli, pur non avendoli studiati, attribuisce ai composti orto la formola chinonica. Auwers crede lo stesso soltanto perchè questi composti si comportano normalmente

[1] Iacobson, Berichte, XXI, 414 (1888), XXII, 3232 (1889); Meldola, Journal Chem. Soc., *53*, 460; *55*, 603; *59*, 710; *63*, 923; *65*, 834; Ganelin e Kostanecki, Berichte, XXIV, 3976 (1891); Pherson, Berichte, XXVIII, 2414 (1895); Auwers, Zeits. phys. Chem., XXI, 355 (1896) e Berichte, XXXIII, 1302 (1900); Hantzsch, Berichte, XXXII, 575 (1899) e Farmer e Hantzsch, Ibid., XXXII, 3089 (1899).

in crioscopia, ciò che non avviene con gli isomeri para, ai quali perciò attribuisce costituzione fenolica; e dimentica quanto egli stesso, polemizzando con Hantzsch, dice [1]: « Erfolgt der Eintritt des negativen Substituenten jedoch in Ortostellung zur Hydroxyl- oder Imido-Gruppe, dann, aber auch nur dann, wird die Anomalie nicht verstärkt, sondern stark geschwächt oder gänzlich aufgehoben », e cita a proposito il caso del m- e p-nitrofenolo, che crioscopicamente si comportano in modo anormale come fenoli, mentre l'ortonitrofenolo è normale.

Farmer ed Hantzsch credono pure alla forma chinonica, perchè trovano questi composti indifferenti, più ancora degli isomeri para, che hanno dimostrato non elettroliti e perciò li hanno ritenuti di costituzione chinonica. Essi dicono se gli ortoossiazocorpi avessero funzione fenolica dovrebbero possedere proprietà acide più energiche del fenolo libero, a causa del carattere negativo del gruppo azoico che entra nella molecola vicino all'ossidrile. Li definiscono perciò come pseudoacidi, capaci cioè di dar sali soltanto indirettamente per isomerizzazione. Come si vede, in tutto questo niente di sostanzialmente nuovo che la definizione; poichè non avendo addotte esperienze dirette, il ragionamento per esclusione ch'essi fanno si può applicare oltre che a quella chinonica ad altre probabili formole razionali.

Finalmente in alcuni lavori pubblicati in questi ultimi anni da Mario Betti e da altri [2] sono state descritte delle forme isomere di alcuni ortossiazocomposti. Resta per essi però ancora da definire se siano isomeri di posizione o stereoisomeri, analogamente a quelli ottenuti da Haller ed altri cogli azocomposti misti, e perciò non ce ne occuperemo oltre.

I nostri azocomposti ottenuti dall'eugenolo hanno il comportamento caratteristico degli ortoossiazocomposti, che, diremo subito, non è nè quello dei fenoli, nè quello dei chinoni; è un comportamento *sui generis* che partecipa delle proprietà di una e dell'altra classe di prodotti e con intensità diversa nei tre composti ottenuti.

[1] Berichte XXXIII, 1306 (1890).

[2] Gazz. chim. ital., *30*, II, 164 (1900); Pherson e Gore, Amer. chem. Iour., *25* 491 (1901); Will e Pukall-Oruddorff e Thebaud, Amer. chem. Journ., *26*, 159 (1901); Dimroth, Berichte, *35*, 2861 (1902).

Difatti agitati con soluzione d'idrato sodico al 5 % circa a temperatura ordinaria il benzolazoeugenolo vi si discioglie subito in discreta quantità, tanto da colorare intensamente in rosso la soluzione; vi si scioglie poco il m-bromobenzolazoeugenolo; e meno ancora il β-naftilazo così che la soluzione si colora soltanto molto debolmente in rosso violaceo.

A caldo la solubilità aumenta per tutti e tre, ma dalla soluzione alcalina filtrata, per raffreddamento riprecipita la sostanza inalterata; così pure acidificando la soluzione residuale.

Se si mescolano le soluzioni in alcool assoluto di ciascuno di essi e di alcoolato sodico a molecole uguali si ottiene per il benzolazo- soluzione completa e diluendo questa con acqua precipita soltanto una piccola parte del prodotto inalterato, sia operando a temperatura ordinaria che all'ebollizione; il resto rimane in soluzione; col. m.bromobenzolazo- si ha pure soluzione completa, ma facendo bollire per circa tre ore e poi diluendo con acqua si forma un precipitato molto abbondante, quasi uguale alla quantità di sostanza impiegata, che ha però aspetto e colorito diversi: è gialla, non contiene sodio, fonde a 96° e cristallizza dall'alcool ordinario acquistando un colorito giallo-rosso; mentre il prodotto di partenza è rosso-oscuro e fonde a 100°.

Col βnaftilazoeugenolo infine mescolando le due soluzioni alcooliche si forma subito un precipitato rosso carminio, abbastanza stabile all'aria, che è il sale sodico della sostanza impiegata. È interessante il fatto che questo sale è pure stabile rispetto all'acqua: di atti anche bollito con essa, se ne discioglie poco, colorandola; ma in gran parte rimane inalterato. Invece acidificando riprecipita il β-naftilazo primitivo.

Ciò non avviene in alcool metilico. Queste soluzioni sodiche alcooliche non ci hanno tuttavia dato gli eteri ossidi di questi composti. Quando si tratta, per es., quella del benzolazo con ioduro d'etile a ricadere si ottiene un prodotto oleoso, la cui quantità di azoto è corrispondente a quella richiesta per l'etere ossido; però presenta il fatto interessante d'essere solubile negli alcali, anche più dell'azocomposto primitivo.

Tutti e tre questi azocorpi trattati in soluzione in etere assoluto con corrente di HCl secco danno un cloridrato molto instabile.

Nessuno bollito in soluzione acetica con fenilidrazina vi si co bina e nemmeno reagiscono coll'idrossilammina.

Tutti e tre bolliti con anidride acetica hanno dato i rispett derivati acetilici, i quali per riduzione con zinco e acido aceti come pure con stagno e acido cloridrico si sono scissi nell'an noeugenolo, non ancora conosciuto, e l'acetilderivato della ba usata nella diazotazione, corrispondentemente all'equazione c abbiamo dato avanti.

Per azione della fenilidrazina in soluzione acetica questi ac derivati danno dei prodotti di combinazione, che ancora non a biamo studiato. Per azione diretta della medesima base su di e come sugli azocomposti primitivi abbiamo ottenuto una reazione in ressantissima, che descriveremo tra poco in una memoria specia

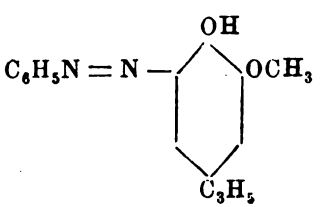
Con gli alcali quindi si comportano nelle condizioni opportu quasi come azofenoli; con l'anidride acetica invece come idrazc dei chinoni; si commetterebbe un errore se, attribuendo maggic importanza al comportamento con gli alcali volessimo ritenerli co veri azofenoli; d'altra parte si cadrebbe in un errore opposto, r uguale, se, dando maggiore importanza al processo di riduzio dell'acetilderivato, volessimo ritenerli di costituzione idrazocl nonica.

Aspettando di poterne proporre una nuova formola, quando, su orto-ossiazocomposti e su altri corpi in cui, come si è detto, esis una questione analoga, avremo raccolto più larga messe sperime tale, continueremo a chiamarli col loro nome d'origine, orto-oss zocomposti e così pure a scriverne la formola costituzionale, se pre quando ci occorra.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

Benzolazoeugenolo.



L'abbiamo preparato nel modo migliore versando la soluzione diazoica ottenuta per azione dal nitrito sodico su di 1 molecola di anilina in quella di 1 molecola di eugenolo in acqua contenente 2 molecole di soda, in presenza di pezzi di ghiaccio. Durante la reazione bisogna agitare continuamente e bene. Fin dalle prime gocce del diazonio-sale la soluzione alcalina dell' eugenolo si colora in rosso sangue intenso; e comincia quasi subito a formarsi un abbondante precipitato cristallino, fioccoso, che talvolta, se la reazione non è condotta con cura, verso la fine si rappiglia in una massa grumosa, attaccaticcia, resinosa all'aspetto, ma che invece è costituita da minutissimi cristalli prismatici, osservabili bene al microscopio.

Il prodotto della reazione raccolto e lavato molte volte con acqua su filtro venne purificato cristallizzandolo dall'alcool ordinario diluito con acqua: per ottenerlo facilmente e bene cristalizzato conviene discioglierlo in alcool a circa 60° di temperatura, poi aggiungere tanta acqua finchè incomincia a precipitare e riscaldare ancora per un certo tempo alla stessa temperatura: così si evita che col raffreddamento precipiti in parte allo stato oleoso. Dopo due o tre cristallizzazioni è puro per l'analisi.

Sostanza gr. 0,2562 : CO_2 gr. 0,6691, H_2O gr. 0,1429.

Sostanza gr. 0,2020 : azoto raccolto cc. 19 alla pressione di mm. 765 e alla temperatura di 25°.

	Trovato %	Calcolato per $C_{16}H_{16}N_2O_2$
C	71,19	71,57
H	6,24	6,02
N	10,56	10,44

Ne determinammo il peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione benzenica.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
0,4595	0°,102	225,5
1,5520	0,322	236,1
2,4338	0,480	248,4
Per $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Peso molecolare	268,2

Il benzolazoeugenolo [1] si presenta in lunghi aghi bellissimi, di colorito rosso-oscuro, setacei; fondono senza decomposizione a 75-76°. È solubile facilmente in alcool, benzina, cloroformio, acetone, acido acetico, anche a temperatura ordinaria; meno facilmente in etere e meno ancora in ligroina. Si scioglie a freddo nelle soluzioni alcaline diluite colorandole in rosso intensamente, e da esse, acidificando, riprecipita inalterato; si discioglie di più a caldo e cristallizza inalterato col raffreddamento dalla soluzione filtrata. Si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rosso-bruna, reagisce energicamente con acido nitrico concentrato sino ad arrivare alla temperatura di accensione, non si scioglie in acido cloridrico nè a freddo, nè a caldo.

Ridotto con stagno e acido cloridrico o con zinco e acido acetico fornisce anilina e amino-eugenolo.

Se si cristallizza dall'alcool molto diluito, invece che in aghi rossi, si deposita in fogliette gialle, morbide al tatto, p. f. 79-80°. Riscaldate alla stufa a 60° per un'ora si trasformano in benzolazoeugenolo, aghi rossi p. f. 75-76°. Non l'abbiamo ancora analizzato; molto probabilmente è l'idrato corrispondente a quelli descritti da Hewitt prima e poi da Farmer e Hantzsch [2]. Di esso come di altri prodotti analoghi ottenuti con altri azocomposti dell'eugenolo ci occuperemo in altra memoria.

Derivato bibromurato.

Per dimostrare se il doppio legame della catena propenilica nell'eugenolo fosse rimasto inalterato nel composto azoico, ne abbiamo preparato il prodotto d'addizione con bromo.

Alla soluzione di 1 mol. del composto azoico in cloroformio abbiamo aggiunto, operando a freddo, a poco a poco quella pure cloroformica di 1 mol. di bromo. Avvenne subito sviluppo di ca-

(1) Posteriormente alla presentazione della nostra memoria alla Direzione di questo periodico, avvenuta il 2 settembre scorso, Boersche e Stretberger, in una nota « Ueber den Einfluss ungesättigter Seitenketten etc. » presentata alla deut. chem. Gesellschaft nella seduta del 18 ottobre (Berichte, 4135) descrivevano, tra gli altri numerosi prodotti, anche il benzolazoeugenolo, di cui davano però soltanto la forma cristallina, il p. f. e la composizione centesimale.

(2) L. c.

lore. Evaporato il cloroformio, il residuo venne purificato cristallizzandolo da un miscuglio di ligroina a benzina, ovvero dall'alcool ordinario.

Sostanza gr. 0,3425 : AgBr ottenuto gr. 0,3025.

	Trovato %	Calcolato per $C_{16}H_{16}Br_2N_2O_2$
Br	37,49	37,35

Scagliette di colorito giallo d'oro, fondenti a 98°.

Etere etilico.

Gr. 2,6 di sostanza azoica (1 mol.) furono disciolti in alcool assoluto e versati in una soluzione di alcoolato contenente gr. 0,4 di sodio (2 atomi, cioè 1 at. in eccesso) in alcool assoluto; e si aggiunsero poi gr. 3 d'ioduro d'etile (2 mol.). Il miscuglio fu fatto bollire a ricadere per 15 ore e quindi versato in acqua fredda: precipitò così un olio denso quasi nero, che abbandonato in seno all'acqua per parecchi giorni non si rapprese; non distillò a vapor d'acqua; alla pressione di cm³ 3 passò a 175° un liquido rosso oscuro, di odore di cavoli putrefatti, che perdette abbandonandolo all'aria. Col riposo quest'olio lasciò deporre dei cristallini, che non si riuscì a raccogliere, nè si arrivò ad ottenere cristallizzazione completa. Pertanto fu analizzato com'era stato ottenuto dalla distillazione a pressione ridotta.

Sostanza gr. 0,1718 : azoto cc. 17,15 raccolto a mm. 768,1 di pressione e a 15°,5 di temperatura.

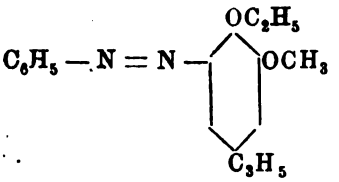
Trovato %	Calcolato per $C_{18}H_{20}O_2N_2$
11,11	9,46

Analizzando invece l'olio ottenuto dalla reazione dopo averlo disseccato soltanto e senza distillarlo:

Sostanza gr. 0,3916 : azoto cc. 29,2 a 10° e mm. 760 di Hg.

	Trovato %
N	8,9

Tuttavia esso non presenta i caratteri dell'etere ossido:



perchè è solubile negli alcali diluiti. La riduzione non ci ha dato ancora buoni risultati. Ne continueremo lo studio.

Tentativi di scissione idrolitica.

Per ricercare se alla sostanza spettasse veramente la formola idrazonica abbiamo tentato di scinderla idroliticamente in fenilidrazina e chinone per azione dell'acido cloridrico.

A questo scopo gr. 2 circa di prodotto furono disciolti in alcool ordinario contenente un terzo del suo volume di soluzione concentrata di acido e messi a bollire a ricadere per quattro ore. Il prodotto della reazione diluito con acqua diede un abbondante precipitato, che conservava i caratteri della sostanza primitiva inalterata.

Le acque madri alcalinizzate con soda non ridussero il reattivo di Fehling e da esse, mediante ripetute estrazioni con etere, nulla altro si asportò, se non un poco di sostanza inalterata.

Risultati ugualmente negativi si ebbero facendo bollire per più ore la soluzione alcoolica della sostanza con soda o potassa.

Azione della fenilidrazina e dell'idrossilammina.

Circa gr. 2 di sostanza furono fatti bollire a lungo in soluzione acetica con la quantità calcolata di fenilidrazina. Il prodotto della reazione precipitato con acqua ridiede l'azocorpo inalterato e nelle acque madri fatte riposare per qualche ora si potè identificare una certa quantità di acetilfenilidrazina in cristalli bianchi, fondenti a 130° e facilmente solubili nell'acqua.

Il benzolazoeugenolo non reagisce neppure con cloridrato di idrossilammina.

Cloridrato del benzolazoeugenolo.

Il benzolazoeugenolo pare si combini con 1. molecola di HCl ando un composto instabilissimo.

Per prepararlo gr 2. di sostanza, in soluzione di etere assoluto di benzina assoluta, furono sottoposti all'azione della corrente di Cl secco, tenendo la soluzione dentro il miscuglio frigorifero di hiaccio e sale. Dopo parecchie ore si era formato uno scarso precipitato composto da cristallini allungati, biancastri, fondenti a rca 75°.

E' un prodotto molto instabile, che si decompone facilmente entre si raccoglie e si dissecca; sicchè all'analisi vi abbiamo potto riscontrare pochissimo cloro ionico.

È stato osservato anche da altri [1] che i cloridrati degli ortossiazocomposti sono molto instabili; più stabili sono quelli che si reparano dagli isomeri meta e para.

Derivato acetilico.

Si prepara facilmente facendo bollire a ricadere per circa 15 re il composto azoico con anidride acetica e acetato sodico fuso. prodotto della reazione si versa in acqua fredda; agitando si deosita una sostanza solida rossastra, dapprima un po' attaccaticcia, ne in seguito si lascia facilmente polverizzare e purificare dalla groina.

Sostanza gr. 0,2186: azoto raccolto cc. 18,15 alla pressione di m. 760,1 e alla temp. di 25,°5.

	Trovato %	Calcolato per $C_{16}H_{18}N_2O_3$
N	9,36	9,03

Si presenta in bei cristalli aghiformi, rosso aranciati, fondenti 65°, facilmente solubili in alcool, etere, benzina, cloroformio e litroina; insolubili in acqua.

Gr. 2 circa del derivato acetilico così ottenuto furono disciolti i alcool contenente circa un terzo del suo volume di HCl concentato e fatti bollire per 6 ore a ricadere. Versando il prodotto della

(1) Berichte, XXXVI, 4106 (1902).

reazione in acqua si sentì l'odore dell'etere acetico e si riottenne il benzolazoeugenolo.

Decomposizione dell'acetilderivato in acetanilide ed aminoeugenolo.

Furono impiegati gr. 9 di prodotto disciolto in alcool ordinario e trattati con gr. 5 di zinco e gr. 10 circa di acido acetico, doppio quasi della quantità calcolata. La riduzione fu compiuta riscaldando a bagno maria per 48 ore, tenendo il palloncino immerso soltanto nel vapor d'acqua. Dopo raffreddamento il prodotto fu filtrato, il residuo sul filtro, alquanto abbondante, fu lavato a lungo con alcool e la soluzione alcoolica diluita con molta acqua diede uno scarso precipitato rosso-bruno, molle, che si attaccò alle pareti del recipiente e non si riuscì a cristallizzare da nessun solvente.

Le acque alcooliche lasciate evaporare spontaneamente all'aria in cristallizzatori diedero un abbondante residuo, in gran parte cristallino, che polverizzato venne trattato con ligroina bollente; questa col raffreddamento diede subito bellissimi lunghi aghi rossastri p. f. 114-116°.

Il residuo bollito di nuovo con ligroina continuò a fornire questi aghi lunghi e per poter raggiungere l'esaurimento completo occorsero molti trattamenti con lo stesso solvente. Le diverse frazioni fondono tutte a 114-116°. Quando il rendimento in cristalli era diventanto scarso, trattando il residuo con soluzione di carbonato sodico o di potassa sino a reazione leggermente alcalina o neutra, ritornando a portare a secco ed a cristallizzare da ligroina, non si estrae altro prodotto.

Piccola quantità di esso abbiamo pure ricavato dal residuo sul filtro, sciogliendolo in acqua, precipitando lo zinco con solfuro di ammonio in presenza di ammoniaca ed estraendo con etere sia il solfuro di zinco, che è colorato in verde, che le acque madri.

In tutto si ottenne circa gr. 1,5 di prodotto. La separazione dell'aminoeugenolo dall'acetanilide, con la quale ha punto di fusione molto vicino e comuni alcuni caratteri di solubilità, ci è riuscita, nel modo migliore, per l'aminoeugenolo con ripetute cristallizzazioni dall'acqua; si ricavarono in tal modo delle belle scagliette bianche leggermente verdastre p. f. 114° dell'aminoeugenolo; e per l'acetanilide facendo alterare questo composto per

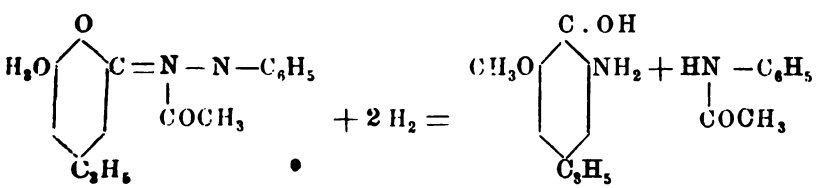
zione degli acidi; basta a questo scopo trattare il miscuglio con acido cloroidrico concentrato ed estrarre con etere: l'aminoeugenolo si trasforma in una resina solubile negli acidi, che riprecipitra con le basi, non si scioglie in ligroina, bensì in benzina; invece l'acetanilide viene asportata dall'etere. Per purificarla ulteriormente, scacciato il solvente, il residuo costituito da scagliette quasi bianche, splendenti, fondenti a 112°, si fa bollire con anidride acetica, per trasformare in acetil derivato l'aminoeugenolo, se ancora vi può essere rimasto mescolato e riconoscere i due acetil-derivati dal punto di fusione, che è diverso.

Il prodotto della reazione versato in acqua ghiacciata raccolto al filtro e lavato, cristallizza facilmente dall'acqua bollente, presentandosi in belle scagliette bianche splendenti, che fondono esattamente a 112°.

Sostanza gr. 0,1826: azoto raccolto cc. 18,3 alla pressione di 12,9 mm. e alla temp. di 28°.

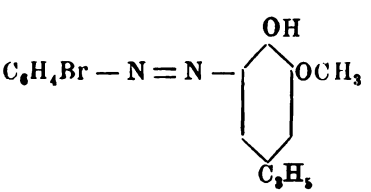
	Trovato %	Calcolato per C_8H_9NO
N	11.01	10,68

I prodotti ottenuti sono dunque acetanilide e aminoeugenolo. Nell'acetilbenzolazoeugenolo perciò l'acetile è legato all'azoto, come risulta dalla seguente equazione:



2.

m.Bromobenzolazoeugenolo



Fu preparato come il benzolazoeugenolo, impiegando i prodotti nel medesimo rapporto molecolare. Versando la soluzione diazoica su quella alcalina dell'eugenolo contenente ghiaccio in pezzetti si forma subito un precipitato bruno che, agitando, si raccoglie in una massa bruna spugnosa cristallina, facilmente purificabile per cristallizzazione dall'alcool o dalla ligroina.

Sostanza gr. 0,2881 : CO_2 gr. 0,5878, H_2O gr. 0,1196.

Sostanza gr. 0,3436; azoto cc. 25,5 raccolti a 761 mm. di pressione e a 25° di temp.

	Trovato %	Calcolato per $C_{16}H_{15}BrO_3N_2$
C	55,64	55,33
H	4,61	4,35
N	8,27	8,06

È una polvere cristallina di colore rosso-scuro, p. f. 100°; a temperatura più elevata si decompone. Si scioglie abbastanza in tutti i solventi ordinari organici. Agitato con soluzioni diluite di soda o di potassa le colora poco più intensamente e in rosso a caldo e col raffreddamento la soluzione filtrata s'intorbida al quanto; dà precipitato del prodotto inalterato acidificando.

Se la soluzione in alcool assoluto si fa bollire con la quantità calcolata (1 mol : 1 mol.) di etilato sodico, pure sciolto in alcool assoluto, per circa 3 ore col raffreddamento nulla precipita, ma diluendo con acqua si ha un abbondante precipitato voluminoso, che raccolto, lavato a lungo con acqua e disseccato, non contiene sodio, fonde a 96° ed ha un colorito giallo mentre il composto d'origine fonde a 100° ed è rosso-oscuro. Non lo abbiamo ancora studiato.

Il m.bromobenzolazoeugenolo si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rosso-oscura; in acido nitrico del commercio si scioglie poco e non si ha reazione evidente, ma reagisce energicamente, fino ad infiammarsi, coll'acido nitrico fumante. Bollito in soluzione acetica con fenilidrazina per circa due ore resta inalterato. Non reagisce nemmeno con l'idrossilamina. In soluzione in alcool assoluto, per trattamento con alcoolato sodico e ioduro di etile a melecole uguali non siamo riusciti a prepararne l'etere ossido.

Derivaato acetilico.

ɔpara, facendo bollire il composto per 10 ore con anidride prodotto della reazione, precipitato con acqua, si puri- ıente per cristallizzazione dall'alcool.

ıza gr. 0,2828: azoto raccolto cc. 18,6 alla pressione di e alla temp. di 25°

	Trovato %	Calcolato per $C_{18}H_{17}BrO_3N_2$
N	7,38	7,21

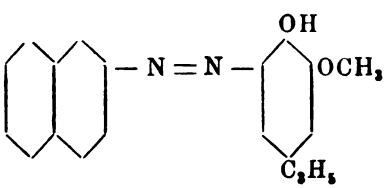
ti prismatici, di colore aranciato, p. f. 92-93°, solubili ıti organici più comuni.

ɔ in soluzione alcoolica con acido cloridrico per 4 ore il m bromo-benzolazoeugenolo inalterato e etere acetico, ile all'odore.

esto acetilderivato, per mancanza di prodotto non si è e la riduzione con zinco e acido acetico.

3.

β-naftilazoeugenolo.



reparato come gli azo-composti precedenti impiegando prodotti nel medesimo rapporto molecolare. Appena la diazoica cade su quella alcalina di eugenolo, in presenza o, si forma un precipitato bruno quasi nero, voluminoso, coglie poi in una massa nerastra, cristallina, la quale si cilmente cristallizzandola per tre volte da alcool ordinario.

ıza gr. 0,2516: CO_2 gr. 0,6933; H_2O gr. 0,1332.

ıza gr. 0,4212: azoto raccolto cc. 32,5 a mm. 760 di pres- 24° di temp.

	Trovato %	Calcolato per $C_{20}H_{18}O_2N_2$
C	75,11	75,47
H	5,88	5,65
N	8,49	8,80

Piccoli aghi prismatici, splendenti, oscuri quasi neri, che verizzati danno una polvere di colorito rosso mattone, fon a 102°, solubili nei solventi organici più comuni. Agitato con luzione di soda o di potassa al 5 % le colora pochissimo a te ordinaria, di più all'ebollizione e col raffreddamento precipita po' di sostanza inalterata, così pure acidificando.

È insolubile negli acidi diluiti. Nell'acido solforico con trato si scioglie con colorazione rosso-bruna: con acido nitric mante reagisce energicamente. Se nella soluzione in etere asso raffreddato con miscuglio frigorifero, si fa passare una corr di HCl secco, si ha uno scarso precipitato cristallino, che, all' o nell'essicatore perde facilmente HCl e quando è stato per q che ora libero, trattato con acqua fornisce pochissimo cloro ion

Ridotto con stagno e acido cloridrico, o con zinco e acido tico, fornisce aminoeugenolo.

Non reagisce nè con la fenilidrazina, nè con l'idrossilam nelle stesse condizioni del benzolazoeugenolo.

Sale sodico.

Mescolando la soluzione in alcool assoluto di 1 molec. di β-tolazoeugenolo con quella pure in alcool assoluto di etilato so (1 molec.) e agitando a temp. ordinaria, dopo poco tempo, si fo un abbondante precipitato cristallino di colorito rosso-carm intenso, che raccolto su filtro e lavato con alcool assoluto, si stra molto stabile all'aria. Bruciato su lamina di platino lascia siduo inorganico.

L'analisi ha dimostrato che esso è il sale sodico del β-nal azoeugenolo.

Sostanza gr. 0,2025 : Na_2SO_4 gr. 0,0381.

	Trovato %	Calcolato per $C_{20}H_{17}O_2N_2Na$
Na	6,09	6,76

Fonde decomponendosi a 233°; trattato con acqua acidulata con HCl ridà il β-naftilazo; invece resta inalterato con acqua pura anche facendolo bollire. Messo in sospensione in alcool assoluto e fatto bollire per più ore con ioduro d'etile non ci ha fornito l'etere.

In alcool metilico assoluto questo fatto non avviene, e trattando la soluzione in quest'alcool del β-naftilazoeugenolo, con metilato sodico e ioduro di metile abbiamo ottenuto un miscuglio di aghi rossi e neri difficilmente separabili e che perciò analizzati non ci hanno fornito finora buoni risultati per alcun prodotto definito.

Acetilderivato.

Fu preparato come i precedenti riscaldando a ricadere per otto ore il prodotto in soluzione nell'anidride acetica. Precipitato con acqua e cristallizzato due o tre volte da alcool ordinario dà

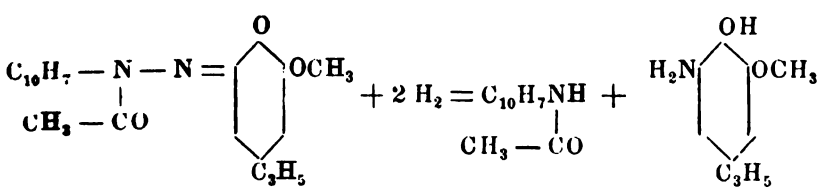
Sostanza gr. 0,3361 : azoto cc. 23,4 alla pressione di 761,5 mm. di Hg e a 22°,5 di temp.

	Trovato %	Calcolato per $C_{22}H_{20}N_2O_3$
N	7,88	7,77

Aghi rossi, fondenti a 108°, solubili in alcool, benzina, ligroina. Bollito in soluzione alcoolica con acido cloridrico s'idrolizza e ridà il naftilazoeugenolo inalterato e acetato di etile, riconoscibile all'odore.

Ridotto con zinco ed acido acetico, come pure con stagno ed acido cloridrico, nelle stesse condizioni dell'acetilbenzolazoeugenolo fornisce analogamente β-acetonaftalide, che abbiamo estratta in soluzione alcalina e aminoeugenolo.

All'acetilderivato spetta quindi la forma idrazonica come si rileva dal processo di riduzione:



Cagliari, Istituto di chimica generale dell'Università, agosto 1904.

Sul 5.aminoeugenolo.

Nota preliminare di G. ODDO ed E. PUXEDDU.

(Giunta il 2 settembre 1904).

Non si era riusciti finora a preparare alcuno dei tre monoaminoeugenoli possibili (2, 5 e 6), corpi che certamente avrebbero avuta non poca importanza, oltre che per le condensazioni alle quali possono prestarsi, come termini di passaggio per le sintesi di alcuni prodotti naturali. Nel 1882 Weselsky e Benedikt [1] riducendo il 5-nitroeugenolo con stagno ed acido cloridrico ottennero il cloroaminoidroeugonolo, anch'esso poco studiato.

Gli azoeugenoli che abbiamo descritto nel lavoro precedente ci hanno fornito il mezzo di preparare il 5.aminoeugenolo, corrispondentemente alla posizione 5 occupata dal gruppo azoico nelle sostanze dalle quali siamo partiti.

Abbiamo già esposto com'esso si formi nella riduzione degli acetilderivati del benzolazo- e β-naftilazoeugenolo, quando s'impiegano come riducenti zinco ed acido acetico.

L'abbiamo ottenuto pure riducendo allo stesso modo gli azocomposti medesimi non acetilati. Però il rendimento è scarso e il processo un po' lungo.

Più rapidamente e con miglior rendimento si è ottenuto per riduzione degli stessi azocorpi con stagno e acido cloridrico.

Ecco in qual modo:

Si disciolgono gr. 5 di benzolazoeugenolo in alcool ordinario e si addizionano con gr. 4,8 di polvere di stagno e 18 cc. di soluzione d'acido cloridrico al 35 % (l'uno e l'altro circa il doppio del calcolato per 4 atomi d'idrogeno). Avviene subito sviluppo di calore: affinchè la riduzione sia completa, occorre riscaldare a lungo a bagno maria, agitando di tanto in tanto. Dopo le prime 10 o 12 ore di riscaldamento e la prima notte di riposo si trova ancora notevole quantità di sostanza inalterata, e perciò è necessario continuare il riscaldamento per tutto il giorno successivo; col riposo della notte allora tutto rimane disciolto e la riduzione è compiuta

[1] Beilstein, Handbuch org. Ch., II, 973, III Aufl.; e Bull. Soc. chim., *38*, 429 (1882).

quasi completamente. Filtrando non resta sul filtro che qualche granellino di stagno ancora inalterato; il liquido filtrato, diluito con circa 20 volumi di acqua, dà subito un precipitato fioccoso, verde, molto voluminoso, che raccolto e disseccato è in piccola quantità e brucia soltanto in parte: trattato con acqua bollente e con alcool nulla da esso cristallizza. Nelle acque filtrate si fa gorgogliare una corrente d'idrogeno solforato per precipitare tutto lo stagno; il solfuro di stagno trascina con sè un po' dell'amminoeugenolo, che si può asportare per ebollizione con etere. Le acque madri nuovamente filtrate si evaporano a bagno maria a temperatura moderata, avendo la cura, se sono fortemente acide, di neutralizzarle alquanto con soluzione concentrata di carbonato sodico; il residuo che si ottiene è in iscaglie grandi rossastre; ripreso con poca acqua calda vi si scioglie quasi completamente; filtrando, per aggiunta di soluzione di carbonato sodico sino a reazione fortemente alcalina, dà un abbondante precipitato grigiastro, che raccolto e lavato su filtro e disseccato all'aria pesa quasi gr. 2,5 ed è l'aminoeugenolo.

Dalle acque madri di esso, agitandole con etere si ricava un po' d'anilina.

L'aminoeugenolo così ottenuto è colorato in grigio da una resina basica che l'inquina e che si forma da esso specialmente per azione degli acidi. Si riesce ad asportarla cristallizzando dalla ligroina che non la scioglie, mentre scioglie l'aminoeugenolo.

L'aminoeugenolo si ottiene in tal modo in cristalli quasi bianchi, che si purificano benissimo ricristallizzando due o tre volte dal medesimo solvente od anche dall'acqua bollente.

La resina rimasta nel filtro è solubile negli acidi e riprecipita alcalinizzando con carbonato sodico; si scioglie bene in benzina e col raffreddamento si deposita subito in fiocchi o grumi, che però al microscopio mostrano qualche cristallino di forma prismatica.

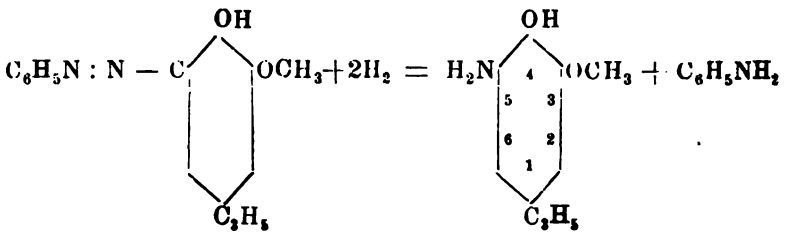
L'aminoeugenolo disseccato a pressione ridotta su acido solforico ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1733 : CO_2 gr. 0,4262 : H_2O gr. 0,1161.

Sostanza gr. 0,2218 : azoto raccolto cc. 16,5 a mm. 752 di Hg e alla temp. di 30°.

	Trovato %	Calcolato per $C_{16}H_{15}O_2N$
C	67,05	67.03
H	7,50	7,36
N	7,99	7,82

Esso quindi si è formato secondo l'equazione:



Scagliette bianche, splendenti, fondono a 114°.

Solubile pochissimo a freddo nell'acqua, vi si scioglie all'ebollizione e col raffreddamento cristallizza subito però in parte si resinifica. È molto solubile in tutti i solventi organici più comuni. Si scioglie negli acidi e negli alcali diluiti, e da quest'ultima soluzione precipita per azione dell'anidride carbonica. I solventi come l'etere e la ligroina l'asportano dalle soluzioni acide o alcaline, sebbene un po' lentamente. Si altera poco all'aria, colorandosi un po' in grigio; rapidamente con acido cloridrico specialmente concentrato e caldo tanto che, se non si ha molta cura nella preparazione, può capitare di non ottenerne affatto. Scolora l'acqua di bromo e il permanganato potassico e riduce il reattivo di Fehling.

La soluzione in acido cloridrico diluito trattata a freddo con nitrito sodico e versata quindi in quella alcalina di un fenolo dà la reazione azoica di copulazione.

Sciolto in acido cloridrico diluito e trattato con qualche goccia di cloruro ferrico dà una colorazione bruna quasi nera, che in soluzione diluita si mostra fluorescente. Sottoposto in soluzione di etere assoluto alla corrente di HCl secco, raffreddando con miscuglio frigorifero, fornisce un cloridrato bianco, fondente sopra 200°, il quale trattato in soluzione alcoolica con cloruro di platino dà una polvere cristallina giallo-verdastra un po' oscura, che riscaldata a 230° non è ancora nè fusa, nè decomposta.

Anche il β-naftilazoeugenolo ridotto nelle medesime condizioni rnisce lo stesso aminoeugenolo.

Ne descriviamo per ora soltanto un

Derivato acetilico.

Si ottiene facendo bollire per 2 ore l'aminoeugenolo con ani-ide acetica.

Quando queste due sostanze vengono a contatto avviene no-evole riscaldamento. Il prodotto della reazione versato nell'acqua i una sostanza solida, colorata in rossastro, che si purifica per cri-allizzazione dall'acqua.

Sostansa gr. 0,1362 : azoto raccolto cc. 8 a mm. 761 di pressione a 28°,5 di temperatura.

	Trovato %	Calcolato per $C_{12}H_{15}O_3N$
N	6,42	6,33

Il calcolato è per un monoacetilderivato.

Aghi bianchi sottili; fonde a 132°. Molto solubile in tutti i olventi organici, solubile nell'acqua bollente, pochissimo nell'acqua edda.

È insolubile negli alcali diluiti, decolora l'acqua di bromo ed permanganato di potassio. Con cloruro ferrico non dà alcuna olorazione.

Oltre questo acetilderivato ne abbiamo ottenuto un'altro fon-ente a 86°, ma non l'abbiamo ancora analizzato.

Cagliari, Istituto di chimica generale dell' Università, 1904.

Sulla coagulazione dell'acido silicico colloidale.

II nota di NICOLA PAPPADÀ.

Questa seconda mia nota sulla coagulazione delle soluzioni colloidali di acido silicico, conterrà lo studio dei coagulanti su soluzione diluita, di gr 0,6 % di SiO_2. Il coagulo dell'acido silicico in questo caso è costituito da fiocchetti gelatinosi, che non essendo più capaci di restar sospesi nell'acqua, si depositano per urti, dapprincipio sulle pareti e poi sul fondo della provetta nella quale avviene l'esperimento, e mai son capaci di ritenere l'acqua nella quale si trovavano sospesi. Ho voluto prima occuparmi della coagulazione di una soluzione diluita di acido silicico, perchè essa presenta maggiore garenzia di osservazione, prima la soluzione colloidale è limpida, trasparente, poi man mano diventa sempre più opalescente, fino a depositare i fiocchetti, e per un occhio molto esercitato è facile accorgersi del momento vicino alla separazione dei fiocchetti, e dall'opalescenza, e dall'attrito che incontrano le bollicine d'aria per sprigionarsi dalla soluzione; ad ogni modo bisogna essere molto cauti nella osservazione; e dare degli urti molto spesso. La differenza del tempo di coagulazione per la soluzione colloidale di gr. 0,6 % di SiO_2 e di soluzioni diluite di coagulanti $\frac{N}{10}$ $\frac{N}{20}$ è tale da non potersi assolutamente ritenere come errore di osservazione e perciò permette di stabilire con sicurezza il comportamento di questo fenomeno così importante della Chimica.

Esperimenti con composti Organici.

Le soluzioni $\frac{N}{10}$, N ed anche più concentrate di alcool metilico, etilico, propilico, glicol etilenico, glicerina, mannite, glucosio, levulosio, saccarosio non hanno azione coagulante sulla soluzione colloidale di gr. 0,6 % in SiO_2 (Esp. 2 cm^3 di colloide ed 1 cm^3 di coagulante), e non disturbano, come diremo in seguito, l'azione dei veri coagulanti.

Esperimenti con elettroliti.

Nella prima nota [1] intorno al fenomeno della coagulazione ci osservare come i sali neutri siano energici coagulanti, i clo- ıri dei metalli alcalini coagulano l'acido silicico di gr. 0,6 % SiO_2, il loro comportamento sta in stretto rapporto con la posizione ıe essi metalli occupano nel sistema periodico. Gli esperimenti olto scarsi non mi permisero di largheggiare nelle conseguenze, ıbblicai come nota preventiva.

Nei seguenti quadri esporrò le prove della coagulazione con ettroliti sali, e per essere più chiaro dirò *a priori* lo scopo a cui si menano.

[1]) Gaz. chim. ital., 1903.

Esperimenti per determinare l'influenza del catione nella coagulazione.

Soluzione colloidale di acido silicico SiO_2 0,6 %.
Quantità di soluzione impiegata per ogni prova 2 cm³.

Q. I. (*a*)

SOLUZIONE COAGULANTE			Tempo di coagulazione in ore	Differenze	Temperature d' esperimenti
Quantità	Denominazione	Conc.			
1 cm³	CsCl	$\frac{N}{10}$	39	33	Massima 14°, minima 12°
»	RbCl	»	72	50	
»	KCl	»	122	44	
»	NaCl	»	166	50	
»	LiCl	»	216		
»	NH_4Cl	»	120		
»	NH_4Br	»	140		
1 cm³	$CsNO_3$	$\frac{N}{10}$	57	33	Massima 14°, minima 11°
»	$RbNO_3$	»	90	26	
»	KNO_3	»	116	56	
»	$NaNO_3$	»	172	108	
»	$LiNO_3$	»	280		
1 cm³	Cs_2SO_4	$\frac{N}{10}$ eq.	36	46	Massima 14°, min. 13°
»	Rb_2SO_4	»	82	24	
»	K_2SO_4	»	106	32	
»	Na_2SO_4	»	139	50	
»	Li_2SO_4	»	188		

Soluzione colloidale di acido silicico SiO_2 0,06 %.

Quantità impiegata per ogni prova 2 cm³.

Q. I. (*b*)

SOLUZIONE COAGULANTE			Tempo di coagulazione in ore	Differenze	Temperature d'esperimenti
Quantità	Denominazione	Conc.			
1 cm³	CsCl	$\frac{N}{20}$	144	32	Massima 20°, minima 18°
»	RbCl	»	176	88	
»	KCl	»	264		
»	NaCl	»	Non coag.		
»	LiCl	»	»		
»	$BaCl_2$	$\frac{N}{20}$ eq.	56		
»	$SrCl_2$	»	104		
»	$CaCl_2$	»	98		

Esperimenti per determinare l'influenza dell'anione nella coagulazione.

Soluzione colloidale di acido silicico SiO_2 0,6 %.

Quantità impiegata per ogni prova 2 cm³.

Q. II.

SOLUZIONE COAGULANTE			Tempo di coagulazione in ore	Differenze			Temperatura d'esperimenti
Quantità	Denominazione	Conc.					
1 cm³	CsI	$\frac{N}{20}$	128				Massima 20°, minima 18°
»	CsBr	»	120				
»	CsCl	»	114	48			
»	RbI	»	176		56		
»	RbBr	»	176			58	
»	RbCl	»	176	120			
»	KI	»	296		120		
»	KBr	»	296			108	
»	KCl	»	284				
»	KNO_3	»	296				
»	K_2SO_4	»	285				
»	NaI	»	Non coag.				
»	NaBr	»	»				
»	NaCl	»	»				

Esperimenti per determinare l'influenza della concentrazione delle soluzioni nella coagulazione.

Soluzione colloidale di acido silicico SiO_2 0,6 %.

Quantità impiegata per ogni prova 2 cm³.

Q. III.

SOLUZIONE COAGULANTE			Tempo di coagulazione in ore	Differenze		Temperature d'esperimenti
Quantità	Denominazione	Conc.				
1 cm³	CsCl	3 N	20			Massima 19°, minima 17°
»	»	N/10	30			
»	»	N/20	100	20		
»	»	N/100	Non coag.			
»	KCl	3 N	40	85	154	
»	»	N	35			
»	»	N/10	115			
»	»	N/20	264			
»	»	N/40	Non coag.			
»	NaCl	33,65 %	24			
»	»	N	24			
»	»	N/2	30			
»	»	N/10	160			
»	»	N/20	Non coag.			

I composti organici glucosio, saccarosio ecc: che, in soluzione acquosa bisogna ammettere, non siano dissociati, non hanno azione coagulante. Gli elettroliti (sali) come dimostrano gli esperimenti racchiusi nei quadri I, II, III coagulano la soluzione colloidale di acido silicico da me presa in esame.

Si può quindi affermare che l'azione del coagulare è del ione e non della molecola integra, e perchè le soluzioni dei composti organici non coagulano, e perchè le soluzioni $\frac{N}{10}$ $\frac{N}{20}$ dei sali elettroliti, presi in esame, dovendosi considerare completamente dissociate o non dovrebbero coagulare, o per lo meno la loro azione dovrebbe essere infinitamente debole, mentre se si osserva bene nel quadro III si vede che con l'aumentare della concentrazione diminuisce proporzionalmente il tempo di coagulazione, quando le soluzioni sono molto diluite, a partire dalla $\frac{N}{10}$; per le soluzioni concentrate la differenza del tempo di coagulazione è nulla come fra KCl 3 . N e KCl . N; NaCl 33,65 % e NaCl . N, ed in ogni caso è sempre molto piccola rispetto all'aumento di concentrazione. E ciò è conforme alle vedute moderne; finchè le soluzioni sono molto diluite l'aumento di concentrazione, importa un aumento sul numero dei ioni, mentre per le soluzioni concentrate questo non si verifica. E la grande regolarità del fenomeno per le soluzioni diluite non è una prova maggiore che la coagulazione vien determinata dal ione?

Gli esperimenti dei quadri I II dimostrano splendidamente come l'anione non ha influenza nella coagulazione e che questa vien determinata per azione del catione. Per dimostrare la nessuna influenza dell'anione nella coagulazione mi son servito di soluzioni $\frac{N}{20}$, perchè essendo maggiore la differenza del tempo di coagulazione, mi offrono maggiore garenzia di deduzioni; e se le soluzioni $\frac{N}{10}$ dei cloruri, nitrati, solfati (Q. I) del medesimo metallo mostrano delle piccole differenze sul tempo di coagulazione, certamente, son dovute ad errori di osservazione ed anche a condizioni

di temperatura, differenti nei varii esperimenti (prossima pubblicazione); e mai si avvera, per es. che un solfato di un metallo alcalino di peso atomico inferiore abbia un tempo di coagulazione minore di un cloruro o nitrato dei metalli di peso atomico maggiore e del medesimo gruppo. L'azione coagulante è perciò dovuta al ione positivo dei sali elettroliti ed è in stretto rapporto con la posizione che essi ioni occupano nel sistema periodico; cioè: l'azione del catione $\overset{+}{Cs}$ è più energica del catione $\overset{+}{Rb}$; $\overset{+}{Rb}$ più di $\overset{+}{K}$; $\overset{+}{K}$ più di $\overset{+}{Na}$; $\overset{+}{Na}$ più di $\overset{+}{Li}.\overset{+}{NH_4}$ per l'azione coagulante si avvicina al $\overset{+}{K}$ (QI).

Azione coagulante degli elettroliti
in presenza di altri corpi in soluzione.

Fin da molto tempo, anzi fin dalla scoperta delle sostanze colloidali si conosceva che gli acidi non avevano azione coagulante su soluzioni di acido silicico, e uno dei metodi di preparazione della soluzione colloidale è quello di versare il colloide di fresco precipitato in una soluzione di acido cloridrico. Nel lavoro, che ho pubblicato nella Gazz. Chim. Ital, 1903 ho fatto conoscere come gli acidi, i sali acidi, i sali stecchiometricamente neutri ed aventi in soluzione reazione acida non coagulano la soluzione diluita di acido silicico colloidale di gr. 0,6 % di SiO_2, cioè il ione $\overset{+}{H}$ non ha azione coagulante.

Il coagulo o la gelatina di acido silicico si lava per un gran numero di volte e poi si mette in dializzatore per molti giorni, si analizza e si trova, che per qualsiasi coagulante in qualsiasi rapporto di quantità e di concentrazione è costantemente composto di H_2O e SiO_2.

Nel coagulo o nella gelatina non troviamo il coagulante, ma la sua presenza è condizione indispensabile perchè il fenomeno si verifichi; ed una azione chimica nella quale una sostanza agisce apparentemente senza prender parte al processo e perciò con la sua sola presenza dicesi azione catalitica o di contatto. Il ione positivo quindi di un sale agisce catalicamente nella coagulazione delle soluzioni colloidali di acido silicico, la sua azione sotto molti

punti di vista ha una grande analogia con quella dei fermenti organici. E risulta dal fatto che quantità piccolissime agiscono ancora catalicamente su quantità molto rilevante di colloide, qualche goccia di fosfato sodico è capace di coagulare dei litri di acido silicico concentrato. Specialmente interessante per l'analogia ora accennata è il fatto che i coagulanti si rendono inattivi per la presenza di tracce di acidi mentre la coagulazione è favorita dalla presenza di piccole quantità di sostanze a reazione basica. I composti organici si mostrano indifferenti.

Gli esperimenti si fanno sempre di 2 Cc. di colloide 0,6 % SiO_2 per 1 CM^3 di coagulante, KCl N, KCl $\frac{N}{10}$ non coagulano per l'aggiunta di due goccie di HCl $\frac{N}{10}$, cioè per la sola presenza di gr. 0,00012 di HCl (30 goccie = 1 cm^3).

CsCl $\frac{N}{10}$ non coagula per l'aggiunta di una o due goccie di HCl $\frac{N}{10}$ lo stesso dicasi per molti altri corpi come per RbCl, NaCl, K_2SO_4, KNO_3 ecc. L'HNO_3 e l'H_2SO_4 si comportano come l'HCl.

L'arsenito di sodio non solo non ha azione coagulante, ma è capace di render inattivi i coagulanti.

K_2SO_4 $\frac{N}{10}$ per l'aggiunta di poche goccie di soluzione $\frac{N}{10}$ di Na_3AsO_3 non coagula, lo stesso dicasi per KCl $\frac{N}{10}$ e CsCl $\frac{N}{10}$.

I composti che hanno azione alcalina accelerano di molto la coagulazione dei sali elettroliti: una goccia di Na_2HPO_4 3,18 %, K_2CO_3 $\frac{N}{10}$ e di KOH, NaOH, NH_4OH $\frac{N}{10}$ rendono istantanea la coagulazione con soluzioni concentrate di NaCl, CsCl, KI, KCl. In una prossima pubblicazione cercherò di stabilire l'azione specifica dell'OH nella coagulazione.

Melfi, Laboratorio di Chimica Generale del R. Istituto Tecnico.

Sull'azione di composti organomagnesiaci misti su ammine terziarie.

Nota di FRANZ SACHS.

Nell'ultimo fascicolo della Gazzetta chimica (vol. XXXIV, *b*, fasc. 5-6, pag. 420) il signor B. Oddo si meraviglia che nel mio lavoro, pubblicato nei « Berichte » del 24 Settembre 1904 (vol. XXXVII, 3088) insieme col sig. Ludwig Sachs, io non abbia menzionato le sue esperienze sullo stesso argomento, quantunque i suoi risultati fossero stati presentati alla R. Accademia dei Lincei il 17 luglio 1904. Scopo di queste righe è di dimostrare ingiusto il rimprovero del sig. B. Oddo.

Il sig. Oddo cita infatti per la sua memoria la data in cui fu presentata all'Accademia, mentre pel mio lavoro indica la data di pubblicazione del fascicolo dei Berichte e non, come doveva fare, quella di presentazione alla Società Chimica tedesca e cioè il 30 luglio. Ora siccome i fascicoli dell'Accademia vengono, come è naturale, pubblicati sempre almeno due settimane dopo la data della seduta e quello in questione non arrivò a Berlino che l'11 agosto, mi era impossibile di citarlo in un lavoro inviato alla redazione dei Berichte dodici giorni prima.

Ammetto volentieri che il signor Bernardo Oddo abbia inviato i suoi risultati per la pubbiicazione tredici giorni prima di me, ma non posso riconoscere che vi sia stata da parte mia mancanza alcuna.

Lascio infine al sig. Oddo la cura di spiegare le differenze che egli riscontra fra taluni dei nostri risultati.

Berlino, 20 febbraio 1905.

Direttore responsabile

Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

Di un nuovo metodo per la preparazione degli ossidi d'azoto e conseguentemente dell'acido nitrico dall'aria compressa per via elettrica.

Nota di EMILIO ROSSI [1].

(Giunta il 30 giugno 1903).

Sopra questo argomento io ho già pubblicato nello scorso aprile una nota preliminare, inserita nei « Rendiconti » del R. Istituto Lombardo di sc. e lett. (Serie II, Vol. XXXVI, pag. 417); e fin d'allora io mi proponeva di pubblicare in seguito un'aggiunta completiva, quando cioè gli studi in proposito fossero giunti a compimento Oggi invece io ritengo più opportuno pubblicare tutto quanto il lavoro rifatto, in luogo della semplice nota completiva, allo scopo di dare unità ed omogeneità al lavoro stesso; ciò che riuscirà senza dubbio gradito a quei benevoli lettori, che si prenderanno la briga di intrapenderne la lettura.

Trovandomi a Göttingen nel principio del semestre invernale 1902-1903, e lavorando nel laboratorio diretto dal chiarissimo Prof. Nernst quest'ultimo mi assegnò un tema da svolgere, è cioè: Determinare analiticamente la quantità di ossidi d'azoto, che si formano nell'aria atmosferica durante la combustione della nota lampada Nernst, tenendo conto delle variazioni del rendimento in seguito ad aumento dell'intensità di corrente (entro i limiti del possibile) ed alla variazione della velocità della corrente d'aria. Per comprendere quest'ultima circostanza basta immaginare che la lampada arde in uno spazio chiuso, in cui da una parte viene introdotta l'aria, dall'altra ne esce per essere analizzata.

È un fatto generalmente noto che allorquando si generano delle alte temperature elettriche, sia per mezzo di archi voltaici, sia per mezzo di corpi resi elettricamente incandescenti, si formano, per effetto della temperatura, delle piccole quantità di ossido d'azoto, il quale, trasformandosi in ipoazotide per ulteriore spontanea ossidazione, dà quell'odore penetrante caratteristico del-

[1] Si è ritardata la pubblicazione di questa memoria per desiderio dell'autore e per ragione di brevettabilità all'estero. *La Redazione.*

l'acido nitrico: nessuna meraviglia quindi che il prof. Nernst avesse notato detto odore durante la combustione della sua lampada, che risulta precisamente d'un corpo di composizione speciale reso elettricamente incandescente; ed è naturale che nascesse in lui la curiosità di studiare la potenzialità della sua lampada in questo senso, in altre parole, di studiare l'attività della medesima rispetto alla formazione degli ossidi d'azoto dall'aria atmosferica, essendo fuori dubbio, come si vedrà, che questa formazione sta in relazione con la temperatura di combustione del corpo incandescente.

Nei termini precisi suddetti era posto il tema del mio lavoro, ed io infatti feci una lunga serie d'esperimenti, limitandomi dapprima a variare l'intensità di corrente da un minimo ad un massimo possibile e quindi cominciando a variare la velocità della corrente d'aria, fornitami da due grandi fiaschi di vetro collocati a differente altezza, nei quali io spostava una massa di circa cinque litri d'acqua mediante un semplice sifone. La corrente d'aria, regolata da un robinetto di vetro, passava in una bottiglia di lavaggio contenente acido solforico e di lì nello spazio chiuso, limitato da una calotta di vetro, entro il quale ardeva la lampada: l'aria, uscendo dalla calotta, passava di nuovo attraverso a dell'acido solforico purissimo e concentrato, si liberava degli ossidi che conteneva e tornava quindi a disperdersi nell'ambiente.

È qui opportuno accennare al metodo di analisi da me adottato. Per l'azione del corpo incandescente io ammetto che si formi dell' NO, che questo in seguito si ossidi in NO^2 per effetto dell'eccesso d'aria esistente: questi ossidi, trascinati dall'aria attraverso l'acido solforico concentrato, vengono assorbiti con formazione di acido nitrosolfonico secondo l'equazione

$$\begin{matrix} SO^2 \begin{cases} OH \\ O\,H \end{cases} \\ SO^2 \begin{cases} O\,H \\ OH \end{cases} \end{matrix} + \begin{matrix} NO \\ NO|O \end{matrix} = H^2O + 2\,SO^2 \begin{cases} OH \\ O\,.\,NO \end{cases}$$

L'assorbimento dell'ossido d'azoto per parte dell'acido solforico concentrato avviene con sufficiente prontezza, così che dal-

l'acido nitrosolfonico si può dedurre quantitativamente la quantità di ossido d'azoto assorbita. L'analisi si eseguisce stupendamente ed in modo assai spiccio secondo il metodo di Lunge, mediante il nitrometro a mercurio:

$$2\,SO^2\begin{cases}OH\\O\,.\,NO\end{cases} + 2\,H^2O + SO^2 = 3\,SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2\,NO$$

Dal volume di NO ridotto a 0° e 760 mm, si può calcolare secondo Fresenius, II, pag. 570 (ediz. ted.), la quantità di acido nitrico corrispondente.

Premessi questi cenni sul metodo analitico da me impiegato, passo a considerare il risultato delle prime esperienze, delle quali cito nello specchietto sottostante solo le principali e le meglio riuscite: esse sono ordinate nello specchietto dapprima in relazione alla sola variazione dell'intensità di corrente e quindi, constatata una massima attività della lampada alla massima intensità di corrente applicabile, seguono gli esperimenti relativi alla velocità della corrente d'aria. Nè mancherò a questo punto di accennare al genere di lampada da me adoperata per dette esperienze: è la così detta lampada Nernst ad $^1/_4$ Amp., suscettibile però d'essere sovracaricata con precauzione fino a 0,28 Amp., con considerevolissimo aumento di temperatura: essa risulta di un bastoncino di una speciale composizione teso fra due fili conduttori. Con una tensione di 220 Volt ed un'intensità di corrente, che si può aumentare per un periodo di tempo relativamente breve fino a 0,28 Amp., la lampada sviluppa una temperatura d'incandescenza, che si può dedurre dalla misure fotometriche oscillante intorno a 2000 gradi.

Specchio riassuntivo
di nove esperienze scelte fra le prime eseguite.

1ª	2ª	3ª
Amp. 0,22	Amp. 0,24	Amp. 0,25
litri d'aria = 10	litri d'aria = 10	litri d'aria = 10
ore nove	ore dieci $^1/_2$	ore undici $^1/_2$
ccm. NO = 0	ccm. NO = 1,8	ccm. NO = 3,3

4ª	5ª	6ª
Amp. 0,28	Amp. 0,28	Amp. 0,28 (?)
litri d'aria = 10	litri d'aria = 5	litri d'aria = 1
ore undici	ore quattordici	ore dodici
ccm. NO = 6,5	ccm. NO = 7,2	ccm. NO = 3,9

7ª	8ª	9ª
Amp. 0,28 (?)	Amp. 0,28 (?)	Amp. 0,28
litri d'aria = 1	aria ferma $^1/_2$ litro	aria ferma $^1/_2$ litro
ore undici	ore sei	ore quattordici
ccm. NO = 3,8	ccm. NO = 1,8	ccm. NO = 6,9

Le prime quattro esperienze si riferiscono a variazioni progressive dell'intensità di corrente, mantenendo costante o quasi la velocità della corrente d'aria. Per uno stesso volume d'aria, litri 10, si nota che la quantità di NO, del tutto insignificante all'intensità 0,22 Amp., va gradatamente aumentando col crescere dell'intensità e segna un massimo di 6,5 ccm. NO per una intensità di corrente uguale a 0,28 Amp., vale a dire per la massima intensità cui si può sottoporre la lampada. E' fuori dubbio quindi che la quantità formantesi di NO cresce col crescere della temperatura del corpo incandescente.

Le altre cinque esperienze si riferiscono alle variazioni della velocità della corrente d'aria, mantenendo com'era naturale, l'intensità uguale a 0,28 Amp., siccome quella che favorisce nel miglior modo la formazione degli ossidi. A proposito della velocità della corrente d'aria si sono fatti in questi ultimi anni studi recenti, ritenendo, com'è logico e naturale, che un movimento dell'aria nel caso dell'ossidazione dell'azoto per via elettrica sia indispensabile, dato che i prodotti della reazione elettrochimica sono endotermici, e che si forma ben tosto un equilibrio in corrispondenza alla temperatura elettrica. Per lo studio però essenziale del fenomeno, che riguarda l'azione elettrica sopra l'aria atmosferica, tanto il fatto che i prodotti della reazione sono endotermici, quanto l'altro che si stabilisce ben presto un equilibrio, io debbo ritenerli quali gravi inconvenienti, tali da svisare con la loro presenza quel fenomeno stesso che io cerco di scrutare nella sua realtà; ed è

stata per me una fortuna se io, anzichè lavorare con una fonte potente di calore quale è l'arco elettrico, per cui l'abbondanza stessa della formazione dell'ossido d'azoto rende gli inconvenienti suddetti addirittura gravissimi, ho lavorato con dei corpi incandescenti affatto minuscoli, di un'attività elettrochimica relativamente tanto esigua, che i citati inconvenienti per la durata di ore intere diventano trascurabili. In questo modo io ho avuto agio di studiare la reazione in condizioni più favorevoli, ed ho avuto campo di fare delle osservazioni, che in altre condizioni, p. es. in presenza di un arco elettrico, molto probabilmente sarebbero sfuggite. Io ho cominciato col notare, che nelle mie condizioni d'esperimento spiegate più sopra, col diminuire della velocità della corrente d'aria entro uno stesso lasso di tempo, la quantità d'ossido d'azoto che si forma rimane pressochè invariata; si confronti p. es. la 5ª con la 4ª. Litri cinque d'aria (5°) sono passati sul corpo incandescente in ore quattordici, e si sono formati ccm. 7,2 di NO; in undici ore (4°) se ne sarebbero formati pressapoco 6,5 ccm; quindi possiamo dire che nello stesso periodo di tempo (ore undici) cinque litri d'aria hanno dato tanto ossido d'azoto quanto ne danno dieci litri con velocità doppia; presupposto naturalmente che l'intensità di corrente rimanga *rigorosamente* costante. La 6ª e la 7ª si equivalgono e si riferiscono ad 1 litro d'aria, che passa lentissimamente attraverso l'apparecchio. In questi due casi la quantità di NO formatasi è considerevolmente al disotto di quanto poteva aspettarmi (6,5 ccm.), quantunque, considerati relativamente, i risultati siano già soddisfacenti. Tra le varie ragioni che possono determinare l'errore in difetto, e che si renderanno manifeste più tardi, possiamo per ora annoverare l'incostanza della tensione, che da 220 Volt era capace talora di discendere fino a 180 Volt, a danno naturalmente dell'intensità e quindi della temperatura, che è coefficiente essenziale per la combinazione dell'ossigeno con l'azoto; in secondo luogo il fatto, che non tutte le esperienze citate sono state eseguite con la stessa lampada $^1/_4$ Amp; bensì con diverse, stante la loro estrema fragilità e conseguente facile rottura; e non tutte hanno la stessa superficie d'incandescenza e sono capaci di resistere alla sovracarica di 0,28 Ampères. Una soddisfacente concordanza invece la troviamo nella 9ª. In questa espe

rienza la velocità dell'aria è ridotta a zero; la lampada arde in seno ad un volume d'aria ferma, mentre l'ossido d'azoto che si forma vien fissato chimicamente: in quattordici ore di combustione io ho ottenuto ccm. 6,9 di NO, il quale risultato sta in buona armonia con quelli della 5ª e della 4ª. Ripeto che bisogna accontentarsi di una concordanza relativa, perchè nelle circostanze in cui ho operato io molte erano le cause d'errore nel corso di un'esperienza che durava tanto a lungo; l'8ª p. e. segue un considerevole errore in difetto, ma io non esito ad attribuirlo alle stesse cause che ho citato a proposito della 6ª e della 7ª. Se un'analisi mi dà un buon risultato, io sono costretto ad ammettere, che tutte le altre analisi, le quali nelle identiche circostanze mi danno un risultato inferiore, sono state unicamente influenzate da errori incorsi nello svolgersi dell'esperienza; perchè se sono molte le cause che possono contribuire a dare un risultato in difetto, non ce n'è nemmeno una, per quanto minima, la quale sia capace di darmi $^1/_{10}$ di ccm. di NO in più del dovuto.

In conclusione io sono riuscito a cavare da $^1/_2$ litro d'aria una quantità di NO, per ottenere la quale nelle esperienze precedenti mi occorrevano, in tempo uguale e con la stessa spesa d'energia, cinque o dieci litri d'aria (vedi 5ª e 4ª): questo significa che nello studio dell'effetto elettrico nell'aria, a prescindere dagli inconvenienti concominanti sopracitati, e cioè decomposizione dovuta a reazione endotermica ed equilibrio elettrochimico, più dalla condizione di fatto che l'aria è un miscuglio a volumi disuguali (rapporto 1 : 4) d'ossigeno ed azoto, un qualsiasi corpo elettricamente incandescente di superficie definita, il quale arde ad una data temperatura costante (intensità di corrente costante) in seno all'aria, ha una potenzialità ben definita di combinare in un dato tempo parte dell'ossigeno e dell'azoto in una misura fissa, la quale rimane inalterata sia che l'aria sia ferma, sia ch'essa passi sul corpo incandescente con una qualsiasi velocità; in altri termini esso potrà essere perfettamente caratterizzato rispetto all'aria nel senso che nel tempo x è capace di combinare d'ossigeno e d'azoto la quantità y.

Con questa asserzione io mi vengo quindi a porre nel campo ideale per la combinazione dell'ossigeno con l'azoto per via elettrica; campo che sarebbe realizzato dalle condizioni seguenti:

a) Intervento alla reazione dei due gas a parità di volumi.

b) Eliminazione dell'equilibrio elettrochimico.

c) Eliminazione della decomposizione dovuta a reazione endotermica.

Trascurando per ora di occuparmi direttamente di queste tre condizioni, io ritengo la parte del tema che si riferisce alla velocità della corrente d'aria senz'altro esperita, intendendosi che in condizioni d'esperimento scevre d'inconvenienti, la suddetta velocità non influisce punto sulle quantità d'ossido d'azoto che si formano; e di conseguenza nello studio del problema dell'utilizzazione pratica dell'ossigeno e dell'azoto dell'aria mediante la loro diretta combinazione per via elettrica, essa non deve essere presa in considerazione alcuna, per quanto riguarda intensificazione della reazione, e solo da ritenersi quale un mezzo atto a rompere l'equilibrio elettrochimico ed ad impedire in certo qual modo la decomposizione dei prodotti endotermici, mezzo del resto molto infelice, perchè determina una enorme dispersione di energia elettrica. L'intensità di corrente invece influisce, come s'è visto, notevolmente, nel senso che si determina un aumento considerevole di temperatura e di calore.

A questo punto è lecito domandarci:

Sarà possibile raggiungere coi mezzi elettrici una temperatura ed una quantità di calore tali, che siano capaci di fornirmi dall'aria atmosferica dei rendimenti d'ossidi d'azoto rinumeratori e praticamente utilizzabili? Considerando bene la domanda, si viene a concludere che per questa via una soluzione soddisfacente del problema è pressochè irraggiungibile. A parte la difficoltà di realizzare temperature più elevate di quelle oggigiorno in uso per questo scopo, è bensì vero che la temperatura elevata aumenta il rendimento, ma in quali proporzioni ed in quanto tempo? In ogni caso, parallelamente all'aumentato rendimento si avrà sempre un aumentato consumo di elettricità, in altre parole non si potrà eliminare uno spreco enorme di energia, tale da scoraggire il più ardito intraprenditore. È evidente che il problema posto in questi termini, costretto in queste pastoie, sarà sempre sterile di risultati pratici: la temperatura è un valido coefficiente alla sua soluzione, ma da sola è impotente, ha bisogno di un ausiliario. Orbene questo ausiliario io credo di averlo trovato, semplice, ma

potente: appaiato alla temperatura io sono convinto che condurrà alla vittoria, alla soluzione cioè dell'importante problema.

Mi si affacciò alla mente considerando l'inefficacia della velocità della corrente d'aria sulla reazione elettrochimica dell'ossido d'azoto. Quale può essere la ragione di questa inefficacia, se non il fatto che per quanto l'aria sia spinta lentamente o rapidamente attraverso lo spazio in cui arde il corpo incandescente, o vi si trovi del tutto ferma, la sua *densità* non cessa per questo d'essere sempre la stessa? Non si spiega con ciò a puntino la concordanza della 4ª, 5ª e 9ª? La relazione tra la densità o concentrazione dell'aria ed il corpo incandescente, o meglio la temperatura da esso generata, mi sembra ormai evidente. Nessun dubbio che la combinazione dell'ossigeno e dell'azoto avvenga per effetto della temperatura nell'immediata vicinanza del corpo incandescente: ora l'aria atmosferica è un miscuglio dei due gas nel rapporto in volume d'aria 1 : 4; un miscuglio da considerarsi alla pressione ordinaria molto diluito, ma che io posso meccanicamente concentrare fino a ridurlo liquido. Non salta subito all'ochio l'immensa sproporzione tra il minuscolo corpo incandescente e l'enorme massa d'aria che lo circonda? Cosa si può pretendere da questo minuscolo corpo che arde in un mezzo dove le distanze molecolari sono considerevolissime e dove per giunta i due gas non si trovano nemmeno mescolati in proporzioni uguali, ma bensì in rapporto di 1 : 4? Riduciamo queste distanze, avviciniamo più che si può queste molecole disperse, destinate alla combinazione, a quella superficie incandescente, che sola è capace di determinare la reazione; in altri termini comprimiamo meccanicamente l'aria e sottoponiamola sotto pressione all'azione delle temperature elettriche: non dovremo forse a buon diritto aspettarci sotto queste nuove condizioni un aumento di rendimento da parte dell'energia impiegata?

La pressione adunque è l'ausiliario ch'io propongo ed in questo senso ho incominciato immediatamente una seconda serie d'esperienze. Non avendo da principio potuto disporre che di pressioni minime, comincio col riassumere nello specchietto seguente i primi risultati ottenuti, i quali sono realmente buoni e lusinghieri:

Prime esperienze sotto pressione.

10ª	11ª	12ª
Amp. 0,28 aria ferma $^1/_2$ litro press. piccola indet. ore quattordici ccm. NO = 12,7	Nelle condizioni della 10ª ccm. NO = 12,5	Amp. 0,5 litri d'aria 2 $^1/_2$ press. = 2 $^1/_2$ atm. ore sei ccm. NO = 13,5

13ª	14ª
Amp. 0,5 litri d'aria = 2 $^1/_2$ press. = 0 ore sei ccm. NO = 5,3	Amp. 0,5 litri d'aria = 2 $^1/_2$ press. meno di 1 atm. ore sei ccm. NO = 7,2

Di queste esperienze la 10ª e la 11ª sono fatte con lampade $^1/_4$ Amp., ardente in un pallone ermeticamente chiuso di circa $^1/_2$ litro di capacità ed in cui l'aria è stata compressa a piccola pressione, che non ho potuto determinare, in ogni modo però inferiore di parecchio ad 1 atmosfera. Confrontate con la 9ª segnano già un forte aumento nella formazione dell'ossido d'azoto di aria, il doppio in tempo uguale. La 12ª, 13ª e 14ª sono fatte con lampada $^1/_2$ Amp., cioè con un corpo incandescente di dimensioni circa doppie del precedente di $^1/_4$ Amp. Innanzi tutto la 13ª, dove la pressione è uguale a zero, segnala già per se stessa un forte aumento rispetto alle nove esperienze precedenti, dovuto esclusivamente all'aumento della superficie incandescente e dell'intensità di corrente: nella 12ª la stessa quantità d'aria, nello stesso tempo, con la stessa intensità di corrente, ma sotto pressione di almeno 2 $^1/_2$ atmosfere, mi dà ccm. 13,5 di NO, che confrontati coi 5,3 ccm. dell'esperienza 13ª, accennano non solo ad un aumento forte, ma altresì ad una vera e propria *proporzionalità* fra pressione e quantità di ossido formantesi. Mi esprimo con incertezza rispetto alle pressioni, perchè il manometro, di cui mi servivo, non segnava esattamente le piccole pressioni e quindi bisognava apportare una correzione alla lettura: l'errore possibile del resto non può essere

che di qualche decimo di atmosfera. L'esperienza 14ª non è che un controllo delle due precedenti: anch'essa per una pressione di meno di 1 atmosfera segna già un considerevolissimo aumento in condizioni altrimenti invariate.

Io ho eseguito le ultime tre esperienze in un apparecchio, costituito da un tubo di vetro a pareti fortissime e rivestito di rete metallica, contenente il corpo incandescente. Da una estremità vi si faceva pervenire l'aria compressa da un serbatoio. e dall'altra si faceva uscire, mediante un robinetto di vetro, con una certa velocità. Ogni perdita dovuta ad ossidazione per parte dell'ossido d'azoto era assolutamente esclusa.

Lusingato dai confortanti risultati ottenuti, era naturale ch'io volessi sperimentare ben più alte pressioni: voleva constatare anzitutto se realmente si manteneva l'accennata proporzionalità e studiare fino a che punto si poteva salire con la pressione. A tale scopo feci caricare una delle consuete bombe d'ossigeno compresso, con aria atmosferica anzichè ossigeno, ad oltre 100 atmosfere di pressione; e disposi per la costruzione di un apparecchio metallico destinato a servire da forno, a pareti robustissime e capaci di resistere ad altissime pressioni. Detto apparecchio, di forma cilindrica e della capacità interna di circa 32 ccm. era munito d'un coperchio a vite, applicabile a chiusura ermetica, e portante nella sua cavità interna il corpo incandescente teso fra conduttori isolati. All'apparecchio era applicata una valvola di sfogo, regolabile per mezzo di una vite di precisione, destinata a permettere l'uscita dal forno dei prodotti della reazione; e nel suo interno, una volta chiuso, si faceva pervenire l'aria della bomba mediante un tubo di rame, regolandone la pressione, come meglio conveniva, dietro l'indicazioni di un manometro. Per eseguire un'esperienza procedevo nel modo seguente:

Chiudevo l'apparecchio ermeticamente, l'immergeva in un bagno d'acqua fredda a flusso perenne, quindi chiudeva il circuito ed introduceva nell'interno del forno una determinata quantità d'aria sotto una data pressione. Dopo breve tempo apriva con precauzione la valvola di sfogo e lasciava uscire con una certa velocità l'aria gravida d'ossidi d'azoto, conducendola attraverso dell'acido solforico puro, onde poterne fare l'analisi, e quindi in un col-

lettore a bagno d'acqua per misurarne il volume. Il corso del processo nel forno era indicato fedelmente dal manometro; ed io ogni tanto doveva introdurvi della nuova aria in modo da mantenere la pressione interna pressochè costante. Quando aveva raccolto nel collettore quel dato volume d'aria, di solito 1 litro, interrompeva l'esperienza, segnando il tempo della sua durata e l'intensità di corrente, quindi procedeva all'analisi dell'ossido d'azoto assorbito dall'acido solforico; non senza aver prima messo in libertà il residuo d'aria che rimaneva sotto pressione nel forno, e che conteneva ingenti quantità di vapori nitrosi, formantesi nel corso dell'esperienza. Nello specchietto seguente io do i risultati di alcune esperienze fatte con le norme suddette, e faccio notare che, allo scopo di aumentare l'effetto elettrico nell'aria compressa, ho sempre fatto uso in questo apparecchio metallico di corpi incandescenti atti a sopportare 1 Amp. d'intensità.

Esperienze sotto forte pressione.

15ª	16ª	18ª
Amp. 1	Amp. 1	Amp. 1
aria sotto 30 atm. press.	aria sotto 50 atm. press.	aria sotto 0 atm. press.
di detta 1 litro	di detta 1 litro	di detta 1 litro
nel tempo 1,15′ ore dà	nel tempo 1,30′ ore dà	nel tempo 1,52′ ore dà
ccm. NO = 14	ccm. NO = 19	ccm. NO = 2,8

17ª		
Amp. 1	id.	id.
aria sotto 100 atm. press.	id.	id.
di detta 1 litro	un 2º litro di seguito	il res. d'aria nel forno
nel tempo 1,25′ ore dà	nel tempo 1.52′ ore dà	litri 3,200 dà ancora
ccm. NO = 25	ccm. NO = 30	ccm. NO = 45

Totale: litri d'aria 5,200 sotto 100 atm. danno in 3,15 ore ccm. NO = 100.

La considerazione più superficiale di queste quattro esperienze mette subito in evidenza i gravissimi difetti, che sono inerenti

alla loro materiale esecuzione, e che io verrò ora man mano c tando e discutendo.

L'analisi rispettivamente di 1 litro d'aria in tempi pressap uguali segna bensì per ciascuna d'essi un aumento nella for zione dell'ossido d'azoto, ma questo aumento è ben lungi dal rispondere alle previsioni e tanto meno all'accennata proporzio lità. La 15ª dà 14 ccm. di NO sotto 30 atm., la 16ª ne dà 19 ccm. 50 atm., la 17ª ne dà 25 ccm. sotto 100 atm. Essendo in tutti e tr casi rimasta quasi invariata la spesa d'energia, c'è pur sempre da r legrarsi del constatato aumento, ma come potrò io consigliare qu cifre con le considerazioni fatte parecchie pagine addietro? In o caso io non posso dimenticare che quel dato effetto elettrico s esteso, oltre che sul litro analizzato, anche sul residuo d'aria, contemporaneamente si trovava nel forno sotto pressione; di m che l'analisi del litro mi dà a conoscere solo una porzione, e b piccola, dell'effetto stesso entro quel determinato tempo, per quale è durata la fuoriuscita dal forno del litro d'aria in discor Ma non basta: dal momento che il corpo incandescente, oltre c agire sul litro d'aria che esce dal forno, agisce anche sul residuo d'ar che rimane nell'interno di esso, e che per qualsiasi velocità ch abbia l'aria all'uscita io debbo sempre aggiungere nel forno ari nuova, per mantenervi quella data pressione e favorire così la formazione dell'ossido; quell'ingente quantità di NO che permane nel forno, non solo ostacola in ogni modo l'ulteriore reazione dell'ossigeno e dell'azoto, ma in parte si decompone ed in parte va perduta per l'azione sua ossidante nell'interno dell'apparecchio. L'esperienza 17ª dà un'idea del decorso del processo elettrochimico del forno e della quantità dei vapori nitrosi contenuti nel residuo d'aria ad esperierenza finita; oltre a ciò bisogna tener conto dell'ossidazione dell'apparecchio, resa ancor più attiva per trovarsi i vapori nitrosi sotto forte pressione, e tale da render vana un'efficace protezione.

Per tutte queste ragioni le cifre sopra citate e relative alla formazione dell'ossido d'azoto sono difettose e non attendibili: il processo stesso nell'interno del forno ha poi il grave difetto di non essere uniforme e continuativo, a meno che ricorrere ad una velocità vertiginosa della corrente d'aria con tutti gli inconvenienti

ad essa inerenti; perchè concorrendo l'ossigeno e l'azoto a parità di volumi alla formazione dell'NO, ne viene che col tempo l'aria nell'interno del forno va sempre più arricchendosi d'azoto e depauperandosi d'ossigeno, ciò che finirebbe coll'arrestare la reazione. Ora io era risoluto a non applicare il principio della velocità della corrente d'aria, perchè contrario alle mie convinzioni e contrario anche all'economia del processo stesso, dato che io mi ero proposto di sfruttare il più possibile l'energia elettrica non solo, ma anche quell'aria ch'io avevo compresso con considerevole spesa di lavoro. Io mi studiai pertanto di battere un'altra via e, tanto per incominciare, feci le seguenti quattro esperienze, nelle quali una quantità determinata d'aria vien lasciata nel fornò, per un certo tempo e sotto una certa pressione, sottoposta all'azione dell'elettricità, in riposo assoluto. Trascorso quel dato tempo, interrompevo la corrente e facevo uscire dal forno tutta l'aria contenuta per analizzarla. Lo scopo di queste esperienze era quello di vedere dopo quanto tempo, per una data pressione, si formava nel forno l'equilibrio elettrochimico e constatare, ad onta di tutte le perdite possibili ed immaginabili, se ad un aumento di pressione corrispondeva un aumento nella formazione dell'ossido di azoto, nella considerazione che le perdite suddette, essendo difetto comune a tutte le esperienze, poco avrebbero influito sui loro risultati relativi.

19ª	20ª
1 Amp.-ora	1 Amp.-ora
aria litri 1,800	aria litri 3,350
press. 50 atm.	press. 100 atm.
ccm. NO = 22	ccm. NO = 48
21ª	**22ª**
$^1/_2$ Amp. ora	2 Amp.-ora
aria litri 3,350	aria litri 3 350
press. 100 atm.	press. 100 atm.
ccm. NO = 38	ccm. NO = 38

Queste quattro esperienze, per quanto difettose perchè fatte nelle stesse condizioni delle precedenti, sono a mio avviso dense

di significato. Delle perdite dovute a tutti gli inconvenienti citati poco fa io non intendo per ora occuparmi affatto: io constato che la stessa quantità di energia elettrica nell'aria a 50 atm. di pressione ha formato 22 ccm. di NO (19ª) e nell'aria a 100 atm. ne ha formati invece 48 ccm.; ciò significa che la pressione ha fatto sì che all'azione elettrica, cui prima aveva partecipato un volume di aria a 50 atm., partecipasse nella stessa misura percentuale lo stesso volume d'aria a 100 atm., vale a dire una quantità d'aria doppia della precedente, raddoppiando così il prodotto della reazione. Siccome lo spazio, entro cui la reazione avviene, si mantiene costante d'ampiezza, e siccome il corpo incandescente è sempre il medesimo con la stessa carica, ne viene che la zona calda, che avvolge il corpo incandescente, ed entro la quale solamente è possibile che l'ossigeno e l'azoto dell'aria possano combinarsi a formare l'NO, è rimasta pure invariata; e se io a 100 atmosfere ho avuto un prodotto di reazione doppio di quello a 50 atmosfere, ciò è dovuto al fatto che nella zona suddetta l'aria, anzichè trovarsi nella concentrazione corrispondente a 50 atm., vi si è trovata invece in quella corrispondente a 100 atm. Voglio dire con questo che quanto io ho asserito precedentemente rispetto all'influenza della densità dell'aria a contatto con un corpo elettricamente incandescente, e rispetto all'accennata proporzionalità fra pressione ed aumento del prodotto della reazione comincia a prendere consistenza e ad essere suffragato da prove di fatto.

Se le esperienze 19ª e 20ª bene si prestano a sostegno di quanto sopra, la 21ª e la 22ª stanno a dimostrare che effettivamente, dopo un certo tempo, si stabilisce l'equilibrio elettrochimico, e che questo agisce in modo da paralizzare assolutamente un'ulteriore azione elettrica sui gas circostanti. Infatti $^1/_2$ Amp.-ora a 100 atm. rende quanto 2 Amp.-ore pure a 100 atm., 2 Amp.-ore rendono alla loro volta meno di 1 Amp.-ora; e questi dati, pur essendo relativi, non cessano per questo di avere la loro debita importanza. Ecco adunque dispersa sotto forma di calore la energia elettrica, ecco arrestata la reazione elettrochimica fra i gas a quella minuscola percentuale compatibile con l'equilibrio stesso, ecco dunque uno stato di cose veramente disastroso per l'economia del procedimento e per lo studio scientifico dell'effetto elettrico

ll'aria. L'equilibrio è la causa, per la quale la reazione elettro-
imica non si spinge oltre una data percentuale, è l'ostacolo che
oppone ad una combinazione quantitativa dell'ossigeno dell'aria
ll'azoto, e se io rinnovo l'aria attraverso il forno elettrico con
na certa rapidità, non vinco l'equilibrio, ma lo subisco, e solo
e paralizzo l'azione impeditiva rispetto a quell'aria che ancora
on ha potuto sentire l'azione dell'elettricità. Il movimento del-
'aria quindi in questo caso è un espediente ben lungi dall'essere
pportuno e conveniente; è giuocoforza scartarlo e cercare un altro
nezzo, col quale si possa non rompere soltanto l'equilibrio, ma
mpedire addirittura che si formi anche in embrione, lasciando
cosi agio all'energia elettrica di sviluppare la sua azione sull'aria
interamente e senza ostacolo di sorta. Quando avremo realizzata
questa condizione, si potrà studiare serenamente l'effetto elettrico
nell'aria ed io spero che si dovrà arrivare a quelle conclusioni,
che sono la sintesi delle mie considerazioni precedenti.

Questo mezzo pertanto io credo di averlo trovato e consiste
semplicemente nell'impiego dell'acido solforico concentrato.

Nel forno metallico, che io ho già descritto, io sopprimo la
valvola di sfogo e colloco una certa quantita di acido solforico
concentrato, contenuto in una calotta di vetro. Al disopra della
superficie di questo acido, nello spazio rimasto libero e limitato
superiormente dal coperchio metallico a chiusura ermetica, io ac-
cendo il corpo incandescente e faccio pervenire una quantità qual-
siasi d'aria sotto una qualsiasi pressione, la quale gravita natu-
ralmente anche sull'acido solforico. In queste condizioni tutti gli
inconvenienti, di cui finora ho fatto parola, sono eliminati. L'acido
solforico assorbe immediatamente l'ossido d'azoto man mano che
si forma, impedendo nel modo più assoluto qualsiasi decomposi-
zione del medesimo, qualsiasi ossidazione, qualsiasi tentativo di
stabilirsi di un equilibrio. L'azione elettrica sull'aria si svolge nel
suo campo ideale, nessun ostacolo, nessun inconveniente; se si
lasciasse progredire sempre la reazione, ad un certo punto tutto
l'ossigeno di quella data quantità di aria sarebbe quantitativa-
mente combinato con l'azoto. In questo senso io ho fatto imme-
diatamente nuove esperienze, che riassumo nello specchietto sot-
tostante:

Esperienze sotto pressione
in presenza di acido solforico concentrato.

23ª

$^1/_2$ Amp.-ora in aria ferma
a 50 atm. in pres. 5 ccm. H^2SO^4
litri d'aria 1,500 + il vol. di
ccm. NO = 70
Percent. di oss. comb. per litro = 12

24ª

1 Amp.-ora in aria ferma
a 50 atm. in pres. 8 ccm. H^2SO^4
litri d'aria 1,450 + il vol. di
ccm. NO = 121
Percent. di oss. comb. per litro = 21

25ª

2 Amp.-ore in aria ferma
a 50 atm. in press. 8 ccm. H^2SO^4
litri d'aria 1,250 + il vol. di
ccm. NO = 200
Percent. di oss. comb. per litro = 35

26ª

$^1/_2$ Amp.-ora in aria ferma
a 90 atm. in press. 8 ccm. H^2SO^4
litri d'aria 2,266 + il vol. di
ccm. NO = 84
Percent. di oss. comb. per litro = $8^1/_2$

27ª

1 Amp.-ora in aria ferma
a 90 atm. in press. 10 ccm. H^2SO^4
litri d'aria 2,100 + il vol. di
ccm. NO = 146
Percent. di oss. comb per litro = 16

28ª

2 Amp.-ora in aria ferma
a 90 atm. in press. 10 ccm. H^2SO^4
litri d'aria 2,020 + il vol. di
ccm. NO = 250
Percent. di oss. comb. per litro = 27

A nessuno può sfuggire l'importanza veramente eccezionale di queste sei esperienze, i cui risultati coronano i miei sforzi e mi mettono in grado di appoggiare sempre più validamente le mie opinioni precedentemente espresse. Esse segnano una nuova via nello studio del problema dell'utilizzazione dell'azoto e dell'ossigeno dell'aria per via elettrica, tanto nel campo economico quanto in quello scientifico; e per persuadersene basta considerare solamente le percentuali di combinazioni raggiunte. Sono cifre significative quando si pensi che la percentuale massima raggiunta fino a ieri era a mala pena di 3,5; e tanto maggiore si fa la loro importanza in quanto che non sono cifre-limite, ma sono semplicemente punti di sosta, cui sono pervenute le prime esperienze fatte con questi nuovi criteri.

Essendo le esperienze state fatte sempre con lo stesso corpo incandescente delle precedenti, esse si possono con quelle paragonare Si confrontino a mo' d'esempio la 24ª con la 19ª e la 27ª con la 20ª. Le differenze in più sono considerevolissime e tenuto conto delle dimensioni piccolissime del corpo incandescente rispetto allo spazio che contiene i gas compressi, ed avuto riguardo all'intensità di corrente impiegata, ritengo che si possa essere soddisfatti. A prescindere pel momento dal forte incremento alla formazione dell'ossido d'azoto, dovuto alla presenza dell'acido solforico e quindi all'eliminazione dei lamentati inconvienti, rimangono pur sempre due fatti da constatare:

a) decrescenza della velocità iniziale di reazione nel forno per una pressione e quantità d'aria dati;

b) incremento alla formazione dell'NO in conseguenza dell'aumentata pressione.

Circa la decrescenza della velocità iniziale di reazione, la quale oltre che dall'analisi è rivelata già dalle indicazioni del manometro applicato al forno [1], si deve convenire che è spiegabilissima, considerato che il prodotto della reazione e

$$\underset{1\ \text{vol.}}{NO} = \underset{1\ \text{vol.}}{N} + \underset{1\ \text{vol.}}{O}$$

mentre invece l'aria atmosferica è una miscela di questi due gas nel rapporto di 1 : 4. Dato questo rapporto e data la reazione suddetta, la quale esige invece il rapporto di 1 : 1, è naturale che dopo breve tempo nel forno vada sempre più aumentando la sproporzione tra azoto ed ossigeno fino a giungere al punto di arrestare la reazione. Per conseguenza il processo posto in questi termini, se scientificamente desterebbe un vero interesse, tecnicamente sarebbe non poco difettoso, perchè bisognerebbe, trascorso un dato tempo, mettere in libertà il residuo d'aria contenuto nel forno e depauperato d'ossigeno, rinnovandolo con aria fresca; a

(1) Essendo compressa nel forno una determinata quantità d'aria, man mano che da questa quantità vengono sottratti i prodotti della reazione per assorbimento dovuto all'acido solforico, è naturale che la pressione interna diminuisca, e precisamente proporzionalmente alla quantità d'ossido formatosi, segnando così la velocità dell'assorbimento e della reazione elettrochimica.

danno naturalmente della uniforme continuità del processo e dell'utilizzazione dell'energia elettrica, nonchè con perdita di forza viva dovuta all'espansione infruttuosa di un gas compresso.

In quanto all'incremento alla formazione dell' NO dovuta ad un aumento di pressione, il risultato di queste ultime esperienze è veramente confortante, ed io non posso che deplorare col più vivo rammarico le fatali circostanze della vita, che nel maggio di quest'anno mi hanno costretto a partire da Göttingen e ad interrompere a questo punto i miei esperimenti; impedendomi così di suffragare con altre dimostrazioni di fatto quanto io ho sostenuto e sostengo a proposito dell'influenza della concentrazione dell'aria sul processo elettrochimico, e dell'accennata proporzionalità fra pressione e quantità d'ossido d'azoto formantesi nella reazione. In effetto, confrontando rispettivamente le tre esperienze fatte a 50 atm. con le corrispondenti fatte a 90 atm., l'aumento nella formazione dell' NO è bensì considerevole, ma di fronte all'aumento di pressione è di parecchio inferiore a quanto a tutta prima si sarebbe ritenuto lecito aspettarsi. A questo proposito non bisogna dimenticare che abbiamo sempre a che fare con dell'aria pura, cioè con quel tale rapporto in volume d'ossigeno e d'azoto di 1 : 4, di cui ho parlato poco fa a proposito della decrescenza della velocità iniziale di reazione. Nel corso di queste ultime esperienze io ho osservato, che con una pressione iniziale di 50 atm. il manometro mi indicava esternamente una graduale diminuzione della pressione nel forno, parallelamente all'assorbimento per parte dell'acido solforico dei prodotti della reazione, dapprima piuttosto rapida e quindi man mano sempre più lenta; con una pressione iniziale invece di 90 atm., la pressione interna diminuisce subito rapidamente e quindi per il resto di durata dell'esperienza con straordinaria lentezza. Questa semplice osservazione, che parrebbe di ben poco rilievo, dà, secondo me, la spiegazione dell'aumento relativamente piccolo della quantità di NO, per tempi e spesa d'energia invariati, nelle esperienze a 90 atmosfere. Nel primo caso, cioè a 50 atmosfere di pressione, per effetto della pressione relativamente moderata, la reazione decorre abbastanza velocemente, ma si esige un po' di tempo prima che l'aria nel forno sia talmente depauperata d'ossigeno da rallentare notevol-

mente la reazione; nel secondo caso invece, cioè a 90 atmosfere di pressione, per effetto della pressione molto alta. la reazione è pronta e rapida ed in brevissimo tempo l'aria si impoverisce talmente di ossigeno, che in seguito la reazione a 90 atmosfere diventa più lenta di quella a 50 atm. Posti gli esperimenti in questi termini, un confronto vero e proprio non si può fare, perchè a 90 atm. già si manifestano condizioni evidenti di inferiorità; e volendone fare uno appena attendibile, bisognerebbe accorciare la durata delle esperienze riducendole magari ad $^1/_4$ Amp.-ora; ciò che io volentieri avrei fatto, qualora ne avessi avuto l'opportunità. La conseguenza sarebbe stata che nel primo quarto d'ora, a mo' di esempio, l'aumento sarebbe stato pressapoco proporzionale all'aumentata pressione, e quindi in seguito si sarebbe andata sempre più accentuando quella sproporzione che si rileva nelle mie esperienze.

Io credo che questa osservazione si possa addurre come causa valida ed unica di questa relativa esiguità dell'aumento nella formazione dell'ossido in rapporto all'aumento di pressione, così che debbo convenire che col crescere della pressione si rende sempre più stringente la necessità di avere nel forno una miscela di ossigeno e di azoto nel rapporto volumetrico di 1 : 1. Noi otterremmo allora, per qualsiasi pressione della miscela gassosa nel forno, una velocità di reazione uniforme e costante, senza nulla compromettere, perchè la miscela verrebbe completamente trasformata in NO, usufruendo si può dire di tutta l'energia elettrica impiegata. Io sono dolentissimo di non aver potuto fare questi esperimenti con miscele di ossigeno e di azoto a parità di volumi; ma basandomi sui risultati di tutte le esperienze precedenti, e sulle considerazioni che le medesime mi hanno suggerito, traggo la convinzione che detti esperimenti avrebbero confermato le mie previsioni, specialmente in riguardo alla già menzionata proporzionalità fra pressione e quantità dei prodotti della reazione. È un fatto indiscutibile che per poter studiare questa proporzionalità ci troviamo di fronte alla necessità di metterci nelle condizioni favorevoli. Già parlando dell'azione dell'elettricità sull'aria; si è visto che l'equilibrio elettrochimico e l'endotermicità dei prodotti della reazione ci impediva la giusta visione dell'azione elettrica stessa,

determinando condizioni d'osservazione assolutamente sfavorevoli; a proposito della citata proporzionalità altri inconvenienti si presentano, che *a priori* la travisano e l'ostacolano. L'inconveniente pertanto che in questo caso più che altro si rende manifesto è appunto il rapporto volumetrico di 1 : 4, nel quale si trovano nell'aria i gas destinati alla reazione elettrochimica, e per la quale invece si esigerebbe il rapporto dei medesimi di 1 : 1. Per fortuna l'eliminazione di questo inconveniente è facilissima, e si può dire anche che sia rimuneratrice, perchè di quanto vi si impiega nulla va perduto; ed altri, che avranno volontà ed opportunità di ritentare questi esperimenti, potranno constatare i benefici effetti di essa.

Da quanto io ho detto finora a proposito della pressione risulta che il criterio, col quale io l'ho applicata nel processo dell'ossidazione dell'azoto dell'aria per via elettrica, è ben diverso da quanto in tempi recentissimi altri hanno sostenuto e stampato. La si è ritenuta empiricamente un mezzo meccanico per aumentare la velocità con la quale una corrente d'aria viene spinta sopra un arco elettrico, e senza alcuna influenza sulla percentuale di combinazione dell'ossigeno con l'azoto [1]; ed è evidente che inteso in questo senso il concetto della pressione è affatto privo di significato e non può destare nessuno interesse. Io l'interpreto invece nella sua vera essenza, cioè quale una concentrazione dei gas destinati alla reazione e come tale l'applico nel processo elettrochimico allo scopo di intensificare la reazione e di utilizzare il più possibile l'energia elettrica, che si impiega per il processo stesso. Con la pressione io costringo quegli atomi, che dovranno formare la molecola dell'ossido d'azoto, ad avvicinarsi a stringersi formidabilmente in quella zona calda del corpo incandescente che deve determinare la loro combinazione, ed è assolutamente ovvio che con ciò io debba favorire la combinazione stessa. Il fatto pertanto che impiegando una forte pressione, in esperimenti escludenti la presenza di una sostanza che fissi gli ossidi d'azoto chimicamente, la percentuale di combinazione per litro d'aria atmosferica rimarrebbe pressochè la stessa, non significherebbe nulla

[1] Ber. d. deut. chem. Gesell., *36*, 1903, pag. 453.

in contrario, anzi sarebbe una prova in favore. Perchè comprimendo dell'aria in uno spazio ben definito, io costringo in questo spazio una quantità d'aria, che nell'atmosfera ordinaria assumerebbe un volume proporzionato alla pressione cui sta sottoposta; e se in queste condizioni la percentuale di combinazione per litro rimane la stessa per tempo uguale ed eguale spesa di energia elettrica, ciò significa che l'effetto elettrico, il quale a pressione ordinaria in quel dato tempo avrebbe esplicato sopra 1 litro d'aria quella data azione, a pressione invece di molte atmosfere si è esteso nello stesso tempo sopra tutti i litri che costituiscono il volume d'aria compressa nella stessa misura percentuale; in altre parole quello stesso effetto elettrico ha intensificato la sua azione elettrochimica proporzionalmente in litri d'aria e quindi alla pressione. Chè se si volesse veramente studiare, in che modo la percentuale di combinazione varia con la pressione, bisognerebbe prendere un quantitativo fisso d'aria atmosferica (per essere più esatti di una miscela di ossigeno e di azoto a volumi eguali), e ridurne il volume mediante la pressione entro uno spazio limitato e riducibile ad adesione ermetica, in mezzo al quale si mantenga attiva la fonte elettrica di calore, sempre con la stessa intensità, per tempi uguali corrispondentemente ad ogni aumento di pressione. Allora, facendo il confronto fra i rendimenti avuti per ciascuna variazione di pressione, si vedrebbe di quanto questa ha influito nei singoli casi sulla reazione, e sarebbe questo il mezzo più indicato per constatare inconfutabilmente se esiste proporzionalità fra pressione e rendimento.

Prima di chiudere questa mia relazione, che è stata finora improntata più a concetti teorici che pratici, credo opportuno esaminare tutto il mio procedimento dal lato economico, per quanto naturalmente lo consentano i dati che ho potuto raccogliere. Un calcolo esatto sarebbe prematuro, ma procedendo per logica induzione, è evidente che, lavorando come io ho mostrato, si utilizza pressochè tutta l'energia elettrica impiegata, essendo soppressa ogni fuoriuscita dei gas dal forno elettrico; e si combina interamente la miscela dei gas compressi a formare ossido azotico, mettendo così a partito tutta l'energia spesa per comprimere e l'ossigeno, che si è dovuto aggiungere artificialmente all'aria atmosferica per portare

la miscela a volumi eguali [1]. Se si pensa ora che coi metodi finora conosciuti quasi tutta l'energia elettrica va perduta sotto forma di calore coi gas che escono dal forno, e che a questa stregua anche l'energia spesa per comprimere e l'ossigeno aggiunto all'aria andrebbero del pari quasi interamente perduti, mi pare non ci sia da esitare a riconoscere al mio metodo il vantaggio sopra gli altri. Si ottiene per primo prodotto l'acido nitrosolfonico, dal quale si può separare facilmente l'ossido d'azoto e trasformarlo interamente in acido nitrico mediante un processo chimico qualunque, per es. quello della camera di piombo, per il quale l'acido solforico si rigenererebbe e potrebbe quindi essere nuovamente introdotto nel forno elettrico per saturarsi d'ossido d'azoto. Alla traduzione in pratica del mio metodo resta a parer mio una modalità tecnica da studiare, ed è quella relativa al materiale dei corpi incandescenti. Nel procedimento ch'io propongo è perfettamente indifferente che l'alta temperatura elettrica sia sviluppata in un modo piuttosto che in un altro; naturalmente anche in questo bisogna soddisfare a certe condizioni, prima delle quali che il materiale sia inossidabile all'alta temperatura elettrica, preferendo sempre all'arco elettrico un circuito chiuso a resistenza incandescente. Questo sarà piuttosto compito dell'ingegnere industriale elettrotecnico; a me basta per ora aver tracciato il procedimento ed aver fatto ogni sforzo per dare una interpretazione scientifica ai fenomeni osservati nel corso degli esperimenti; chè se mai non avessi colto nel vero, mi saranno sempre graditissime le obbiezioni da qualsiasi parte mi pervengano.

Al ch.mo Prof. Nernst di Göttingen, che gentilmente favorì lo svolgersi di queste mie ricerche, mettendo a mia disposizione gli istrumenti e gli apparecchi necessari, mi sia lecito esprimere a questo punto i miei sentiti ringraziamenti.

[1] Questa miscela si prepara convenientemente togliendo all'aria quel tanto d'azoto che contiene in più. (Vedi processo Linde).

Pavia, luglio 1903.

Su alcuni eteri nitro-benzilici.

Nota di GIOVANNI ROMEO.

L'azione del cloruro di o-nitro-benzile sopra l'alcool metilico venne studiata da Iohannes Thiele ed Otto Dimroth [1] allo scopo di ottenere l'etere o-nitro-benzilmetilico $C_6H_4\begin{cases}CH_2 . OCH_3 & (1)\\ OH & (2)\end{cases}$ per passare poi da questo, per riduzione e successiva trasformazione dell'NH_2 in OH, all'etere o-ossibenzilmetilico $C_6H_4\begin{cases}CH_2 . O . CH_3 & (1)\\ OH & (2)\end{cases}$ che gli autori speravano trovare identico col caffeol di Bernheimer.

Nè i precedenti autori però, nè altri, si sono occupati dell'azione del cloruro di p-nitrobenzile sopra l'alcool metilico.

Ciò forma l'oggetto del presente lavoro nel quale verranno inoltre descritti alcuni prodotti dell'azione del cloruro di p-nitrobenzile sopra l'etere metilmalonico $\begin{array}{l}COO . C_2H_5\\ |\\ CH . CH_3\\ |\\ COO . C_2H_5\end{array}$ dei quali nè Lellman e Schleich [2] nè Reissert [3] si occuparono nelle loro memorie sui derivati nitrobenzilici dell'etere malonico.

Cloruro di p-nitrobenzile ed alcool metilico.

Etere p-nitrobenzilmetilico

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 . O . CH_3 & (1)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$$

Gr. 50 (1 mol.) di cloruro di p-nitrobenzile $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ CH_2 . Cl\end{cases}$ vengono disciolti in gr. 200 di alcool metilico ed alla soluzione calda si aggiungono poco a poco agitando gr. 6,70 (1 at.) di sodio sciolti in gr. 100 di alcool metilico. Si riscalda a b. m. per pochi minuti,

(1) Ann., 305, 102.
(2) Ber., 20, 434.
(3) Ber., 29, 633.

indi si filtra per separare il dinitrostilbene formatosi (circa 15 gr.) il quale cagionerebbe dei forti sussulti durante l'ebollizione, ed il liquido filtrato, insieme all'alcool metilico di lavaggio viene fatto bollire a ricadere a b. m. per circa 3 ore. Lasciasi quindi in riposo per 12 ore. si filtra di nuovo per separare la nuova quantità di dinitrostilbene depostasi, si concentra il liquido a b. m. sino a metà e si distilla quindi in corrente di vapore.

Passa così l'etere p-nitrobenzilmetilico sotto forma di un olio denso il quale, se la temperatura è sufficientemente bassa, cristallizza di già lungo il refrigerante.

La sostanza cristallina ottenuta dopo il raffreddamento del distillato, viene raccolta alla pompa e liberata da una certa quantità di olio che l'accompagna; indi purificata per ripetute cristallizzazioni dall'etere di petrolio.

Si ottengono in tal modo circa 13 gr. dell'etere.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. Da gr. 0,3022 di sostanza si ebbero gr. 0,1478 d'acqua e gr. 0,6386 di anidride carbonica;

II. Da gr. 0,3411 di sostanza si ebbero gr. 0,1772 di acqua e gr. 0,7169 di anidride carbonica;

III. Da gr. 0,2921 di sostanza si svolsero cm³ 21,2 di azoto alla temperatura di 18°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 764,4 mm.;

E su cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C_8H_9No_3$
	I	II	III	
C	57,63	57,32		57,49
H	5,43	5,77		5,39
N			8,48	8.38

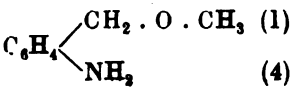
L'etere p-nitrobenzilmetilico è una sostanza trasparente, incolora, di un leggiero odore gradevole che si avverte meglio stropicciando la sostanza tra le dita.

Scaldato cautamente sublima sotto forma di una polvere bianca.

È molto solubile nell'alcool, nel benzolo, nell'acido acetico, sufficientemente nell'etere di petrolio; pochissimo solubile nell'acqua.

Si depone dall'etere di petrolio sotto forma di grossi prismi che fondono a 29°-30° e lasciati all'aria lentamente inverdiscono.

Etere p-aminobenzilmetilico



Gr. 10 di etere p-nitrobenzilmetilico vengono sospesi in cm³ 250 una soluzione acquosa di soda al 10 % ed al liquido leggerente caldo si aggiunge poco a poco agitando tanta soluzione lda di solfato ferroso al 20 % da fare scomparire la reazione allina; si alcalizza quindi con altri 50 cm³ di soda e si agita in cipiente chiuso. Dopo scomparse le ultime tracce d'olio, si aspetta icora per alcune ore agitando di tanto in tanto, indi si filtra ed filtrato si estrae con etere.

La soluzione eterea abbandona per evaporazione un olio denso, iiaro, che lasciato in essiccatore non solidifica.

Lo si può purificare distillandolo cautamente nel vuoto a bano d'olio. Passa allora alla temperatura di 164°-167° alla pressione di 40 mm.

Per poco che si elevi la temperatura, distilla solo in parte nalterato ed il resto resinifica.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. da gr. 0,2194 di sostanza si ebbero gr. 0,1588 di acqua e gr. 0,5632 di anidride carbonica;

II. Da gr. 0,1617 di sostanza si svolsero cm³ 14,6 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione ridotta a zero di 756,4 mm.;

III. Da gr. 0,2879 di sostanza si svolsero cm³ 25,1 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 758,6 mm.;

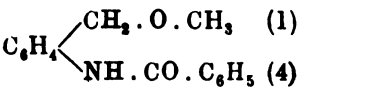
E su cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C_8H_{11}NO$
	I	II	III	
C	70,01			70,07
H	8,04			8,03
N		10,36	9.91	10,22

L'etere p-aminobenzilmetilico è un olio denso, pressochè incolore, solubile nell'acqua, nell'alcool, nell'etere. Sciolto nell'alcool

dà, per aggiunta di una soluzione alcoolica di acido ossalico un precipitato bianco cristallino di ossalato fondente a 116°.

Etere p-benzoilaminobenzilmetilico



Per ottenere questo derivato, non fa bisogno di purificare l'aminoetere, si scioglie quest'ultimo nella potassa e si agita con cloruro di benzoile. La sostanza rossastra che si separa, viene asciugata e trattata con poco benzolo caldo il quale lascia indisciolta la resina mentre discioglie totalmente il benzoilderivato il quale si separa subito per aggiunta di etere di petrolio sotto forma di una sostanza bianca che si purifica per ripetute cristallizzazioni dell'alcool molto diluito o da un miscuglio di benzolo ed etere di petrolio.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Da grammi 0,3020 di sostanza si ebbero gr. 0,1735 di acqua e gr. 0,8220 di anidride carbonica.

Da gr. 0,1737 di sostanza si svolsero cm³ 9 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 753,5 mm.;

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{15}NO_2$
C	74,24	74,69
H	6,38	6,22
N	5,85	5,81

L'etere p-benzoilaminobenzilmetilico è molto solubile nell'alcool e nel benzolo, pochissimo nell'etere di petrolio e nell'acqua.

Cristallizza sotto forma di squamette argentee, brillanti, che fondono a 111-113°.

Cloruro di p-nitrobenzile ed etere metilmalonico.

Per preparare l'etere metilmalonico occorrente per questa rea-

zione, mi servii del metodo di Zublin [1] che consiste nel fare agire l'ioduro di metile sopra l'etere sodiomalonico.

Siccome la Spett. Casa Kahlbaum di Berlino la quale, pare si serva dello stesso metodo per preparare l'etere metilmalonico, essendomi io con essa lagnato che il prodotto da essa inviatomi non corrispondesse nè per il punto di ebollizione, nè per la composizione centesimale al detto etere pur convenendo che il prodotto da essa fornitomi fosse impuro per altri eteri formantisi nella metilazione dell'etere malonico, confessava che non le era possibile evitare la formazione di questi ultimi; avendo io ottenuto senza molte difficoltà un etere metilmalonico di sufficiente purezza, così credo utile descrivere il processo seguito.

A gr. 112 (1 mol.) di etere malonico vengono aggiunti gr. 16,1 (1 at.) di sodio sciolti in gr. 200 di alcool assoluto e quindi, mantenendo il liquido freddo, gr. 99,4 (1 mol.) di ioduro di metile.

Si riscalda quindi il pallone a ricadere a b. m. sino a che la reazione del liquido è divenuta leggermente acida (circa 3 ore) dopo di che si lascia il liquido, che ha assunto un color rosso, in riposo per circa 6 ore. Filtrasi quindi alla pompa per separare l'ioduro di sodio formatosi, si concentra il filtrato a b. m., si precipita con acqua e si agita con carbonato sodico.

L'olio depostosi viene lavato con acqua ed estratto con etere La soluzione eterea asciugata con cloruro di calcio lascia per evaporazione un olio chiaro, scorrevole che si purifica distillandolo a pressione ridotta, sospendendo la distillazione appena la temperatura di ebollizione comincia ad innalzarsi rapidamente. L'olio distillato diede all'analisi delle cifre che concordano per l'etere metilmalonico.

	Trovato %	Calcolato per $C_8H_{14}O_4$
C	55,19	55,17
H	8,18	8,05

Il tenue residuo rimasto nel pallone nel quale si fece la distillazione, si rapprese dopo un certo tempo in una massa cristallina, la quale, dopo tre cristallizzazioni dall'etere di petrolio si pre-

[1] Ber., 12, 1112.

sentava sotto forma di lunghi aghi incolori, splendenti, fonde a 74-75°.

Una determinazione di C ed H diede:

Da gr. 0,1798 di sostanza si ottennero gr. 0,1153 di acqu gr. 0,3504 di anidride carbonica:

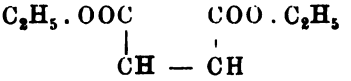
E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{22}O_8$
C	53,15	52,83
H	7,12	6,92

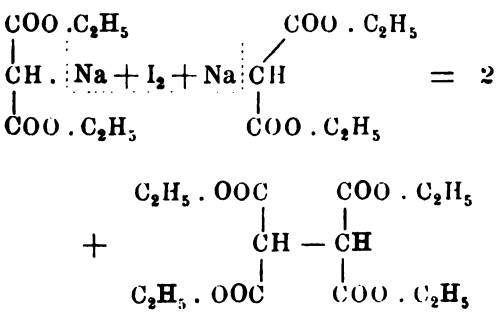
Una determinazione di peso molecolare fatta impiegand metodo crioscopico e come solvente il benzolo diede:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Peso molecolare Trovato	Calcolato
0,6876	0,125	275	318

Questi dati dimostrano essere questa sostanza etere aceti tetracarbonico



di già ottenuto da rad [1] e da Bischoff [2], del quale però non fa cenno Zublin i sopra citata memoria. La sua formazione probabilmente è do all'azione di un po' di iodio messa in libertà durante la reaz sopra l'etere sodiomalonico, secondo l'equazione:



(1) Ann., 214, 68; Ber., 16, 2632.
(2) Ber., 16, 1046; Ber., 17, 2785.

Etere p-nitrobenzilmetilmalonico

$$\begin{array}{l} COO\,.\,C_2H_5 \\ | \\ C < \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2\,.\,C_6H_4NO_2 \end{array} \\ | \\ COO\,.\,C_2H_5 \end{array}$$

Gr. 17,4 (1 mol.) di etere metilmalonico disciolti in un po' di alcool assoluto vengono trattati con gr. 2,3 (1 at.) di sodio sciolti in gr. 30 di alcool assoluto: formasi così un precipitato bianco dovuto al derivato sodico dell'etere. Si aggiungono quindi gr. 17,15 (1 mol.) di cloruro di p-nitrobenzile in soluzione alcoolica calda e concentrata. Il liquido si fa bollire a ricadere a b. m. per circa 3 ore, lasciasi quindi in riposo per 12 ore e si filtra alla pompa.

Sul filtro rimane una massa giallognola, costituita da cloruro sodico, poco dinitrostilbene ed abbondante quantità di una sostanza fondente a 170° che venne riconosciuta per l'etere di-p-nitrobenzilmalonico di Lellmann e Schleich [1]. Il liquido alcoolico filtrato viene quindi distillato in corrente di vapore per separare l'eccesso di etere metilmalonico e di cloruro di p-nitrobenzile che passano col vapor d'acqua. L'olio rimasto nel pallone di reazione acida, viene agitato con soluto di carbonato sodico ed estratto con etere. La soluzione eterea svaporata lascia un olio giallo, denso, il quale lasciato in essiccatore ad acido solforico lentamente si rapprende in una massa di cristalli aghiformi la quale, liberata dall'olio madre, viene purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool o dall'etere di petrolio.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. Da gr. 0,2853 di sostanza si ebbero gr. 0,1636 di acqua e gr. 0,6138 di anidride carbonica;

II. Da gr. 0,2893 di sostanza si ebbero gr. 0,1684 di acqua e gr. 0,6212 di anidride carbonica;

III. Da gr. 0,4902 di sostanza si svolsero cm³ 22,1 di azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione ridotta a zero di 760,8 mm.

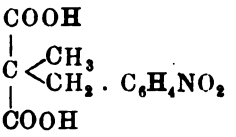
E su cento parti:

(1) Ber., 20, 434.

	Trovato			Calcolato per $C_{12}H_{13}NO_6$
	I	II	III	
C	58,67	58,56		58,25
H	6,37	6,47		6,15
N			5,16	4,53

L'etere p-nitrobenzilmetilmalonico è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nel benzolo, sufficientemente nell'etere di petrolio. Si presenta sotto forma di aghetti splendenti che fondono a 59-60°,5. Dalle soluzioni nell'etere di petrolio si depone, per lenta evaporazione, sotto forma di prismi monoclini.

Acido p-nitrobenzilmetilmalonico



Se si fa bollire e ricadere l'etere p-nitrobenzilmetilmalonico puro con eccesso di potassa acquosa, esso si saponifica lentamente dando un liquido rosso. Si diluisce la soluzione potassica col doppio volume d'acqua, si acidifica con acido cloridrico e si filtra rapidamente per liberare il liquido dalla sostanza floccosa rossastra precipitata la quale rappresenta un'impurezza. Il liquido filtrato abbandona spontaneamente o per concentrazione una sostanza bianca cristallina che si purifica per ripetute cristallizzazioni dallo xilolo.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Da gr. 0,3642 di sostanza si ebbero gr. 0,1477 di acqua e gr. 0,7025 di anidride carbonica;

Da gr. 0,2347 di sostanza si svolsero cm³ 10, 3 di azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione ridotta a zero di 764,2 mm.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{11}NO_6$
C	52,60	52,17
H	4,50	4,35
N	5,05	5,53

L'acido p-nitrobenzilmetilmalonico è una sostanza quasi bianca, chissimo solubile in benzolo, etere, cloroformio, alquanto nello lolo, molto solubile nell'alcool e sufficientemente nell'acqua calda i impartisce forte reazione acida.

Cristallizza sotto forma di squamette o di aghetti che si decomngono fondendo a 162-163°.

La sua soluzione acquosa, neutralizzata con ammoniaca dà coi li metallici le seguenti reazioni:

Con acetato di piombo — precipitato bianco;

Con nitrato d'argento — precipitato bianco gelatinoso;

Con cloruro ferrico — precipitato biancastro;

Con cloruro di bario — precipitato bianco cristallino che si forma ›po un po' di tempo;

Con cloruro di calcio — precipitato bianco cristallino costituito i minuti aghetti alquanto solubili nell'acqua calda;

Con solfato di rame — precipitato azzurro chiaro.

Il sale di rame cristallizza dall'acqua bollente sotto forma di ghetti setacei, azzurro-chiari, contenenti una molecola e mezza 'acqua.

Dalle acque madri xiloliche dell'acido p-nitrobenzilmetilmaloico si ottiene per concentrazione piccola quantità di un acido ben ristallizzato fondente a 123°.

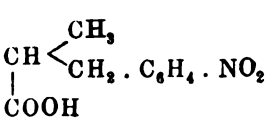
Una determinazione di azoto diede:

Da gr. 0,3075 di sostanza si svolsero cm³ 17,6 di azoto alla temeratura di 24°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 762,1 mm.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{11}NO_4$
N	6,49	6,70

Esso sarebbe quindi non altro che l'acido p-nitrobenzilmetilcetico



identico coll'acido p-nitrofenilisobutirrico ottenuto da Edeleanu [1] per nitrazione dell'acido fenilisobutirrico.

Lo stesso prodotto si ottiene decomponendo col calore l'acido p nitrobenzilmetilmalonico dianzi descritto. Si riscalda l'acido a bagno d'olio al disopra di 163° sino al cessare dello sviluppo di anidride carbonica; si lascia quindi raffreddare la massa fusa e si cristallizza dall'alcool molto diluito o dallo xilolo.

Una determinazione di C ed H diede:

Da gr. 0,2744 di sostanza si ebbero gr. 0,1391 di acqua e gr. 0,5816 di anidride carbonica;

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{11}NO_4$
C	57,80	57,42
H	5,63	5,26

Quest'acido riduce facilmente il permanganato potassico in soluzione alcalina.

La sua soluzione ammoniacale neutra dà con nitrato d'argento precipitato bianco.

Il sale d'argento cristallizza dall'acqua sotto forma di aghi bianchi setacei.

Una determinazione d'argento diede:

Da gr. 0,0453 di sostanza si ebbero gr. 0,0155 di argento.

E per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{10}AgNO_4$
Ag	34,22	34,18

Questi dati dimostrano l'identità di quest'acido coll'acido nitrofenilisobutirrico di Edeleanu, malgrado la piccola differenza nel punto di fusione: (Edeleanu, p. f. 121°) (Romeo. p. f. 123°).

Prima di finire sento il dovere di ringraziare il Dott. Ignazio Picone ed il signor Tommaso Romeo, laureando in chimica e farmacia, per l'aiuto prestatomi nella parte pratica del presente lavoro.

[1] Soc., 53, 558.

Messina, Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università, luglio 1904.

Prodotti di riduzione del di(p-nitrobenzil)malonitrile

Nota di G. ROMEO e C. MARCHESE.

In una precedente memoria di uno di noi [1] vennero dati i metodi di preparazione del di(p-nitrobenzil)malonitrile, accennando nella chiusa a due basi, una delle quali contenente cloro, che si ottenevano nella riduzione dello stesso e che non si erano studiate perchè non isolate allo stato di sufficiente purezza.

Scopo del presente lavoro è ora lo studio dei detti prodotti di riduzione e di alcuni loro derivati.

Il di(p-nitrobenzil)malonitrile.

$$\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\!\!>C(CH_2 . C_6H_4 . NO_2)^2$$

contiene dei gruppi riducibili differenti: CN ed NO_2: la riduzione dei gruppi CN non si può operare indipendentemente dagli NO_2, poichè il sodio, agendo sul nitrile, dà luogo ad una sostanza amorfa, scura, priva di proprietà basiche, che molto probabilmente rappresenta un prodotto di condensazione. Invece la riduzione degli NO_2 si compie facilmente a mezzo dello stagno e l'acido cloridrico in soluzione acetica ed il prodotto che si ottiene della formula

$$\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\!\!>C(CH_2\ C_6H_4 . NH_2)^2$$

è ben cristallizzato ed ha tutti i caratteri di una base.

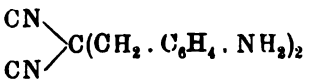
Il di(p-aminobenzil)malonitrile così ottenuto, si presta bene alla riduzione dei gruppi CN a mezzo del sodio in soluzione alcoolica. Non ci fu possibile però isolare la nuova base in quantità tale da stabilirne la costituzione. Abbiamo constatato però che nella riduzione si forma dell'acido cianidrico, il che indica che probabilmente la reazione procede in modo analogo a quanto fu osservato pel dibenzilmalonitrile [2]; vale a dire, un gruppo CN si eli-

(1) G. Romeo, Gazz. chim. ital., t. XXXII, parte II, 1902.
(2) G. Errera, Gazz. chim. ital., t. XXVI, parte II, 1896.

minerebbe sotto forma di cianuro di sodio, mentre si formerebbe un'amina primaria.

Riduzione del di(p-nitrobenzil)malonitrile

Di(p-aminobenzil)malonitrile



Il nitrile impiegato per la riduzione venne preparato per azione dell'anidride fosforica sulla di(p-nitrobenzil)cianacetamide, offrendo questo metodo il vantaggio di un rendimento maggiore.

Gr. 20 di di(p-nitrobenzil)malonitrile, finamente polverizzati, vengono sospesi in acido acetico glaciale quanto basta per discioglierli quasi completamente a caldo; portato il liquido all'ebollizione, si aggiungono gr. 160 di acido cloridrico di dens. 1,18, si porta di nuovo all'ebollizione, si aggiunge dello stagno granulato e si continua a scaldare. Il nitrile si discioglie rapidamente il che indica che la riduzione avviene con prontezza. Quando una goccia del liquido gettata nell'acqua non vi produce più intorbidamento, si continua a scaldare per altri 10 minuti circa mantenendo abbondante lo sviluppo di idrogeno. Filtrasi quindi il liquido caldo, si diluisce con acqua e si lascia raffreddare. In seguito, mantenendo il liquido freddo, si alcalinizza fortemente colla soda: in tal modo gli idrati stannoso e stannico si ridisciolgono mentre precipita il prodotto di riduzione che si raccoglie alla pompa, si lava con acqua e si cristallizza dall'alcool o dal benzolo.

Il rendimento è di circa l'80 per cento della teoria.

La sostanza cristallizzata dal benzolo diede all'analisi i seguenti risultati:

I. Da gr. 0,2519 di sostanza si ottennero gr. 0,1398 di acqua e gr. 0,6855 di anidride carbonica;

II. Da gr. 0,2384 di sostanza si ebbero gr. 0,1299 di acqua e gr. 0,6449 di anidride carbonica.

III. Da gr. 0,1817 di sostanza si svolsero cmc. 30,5 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione ridotta a zero di 771,3 mm.

E su cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{17}H_{16}N_4$
	I	II	III	
C	74,21	73,78		73,91
H	6,17	6,05		5,80
N			19,83	20,29

Il di(p-aminobenzil)malonitrile è pochissimo solubile nell'acqua, ıfficientemente solubile nel benzolo, più nell'alcool.

Da quest'ultimo solvente cristallizza in bellissimi aghi conteɔnti una molecola di alcool. Difatti:

Gr. 1,0088 di sostanza asciugata all'aria, scaldati in istufa a .0°. hanno perduto gr. 0,1368 di alcool;

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{16}N_4 . C_2H_6O$
C_2H_6O	13,51	14,29

All'aria sfiorisce perdendo l'alcool di cristallizzazione.

Cristallizzato dall'alcool fonde a 159°-161°, dal benzolo a 161°-163°.

Cloridrato. — Si ottiene sciogliendo il di(p-aminobenzil)maloitrile purissimo, sospeso in poca acqua, nella quantità bastevole i acido cloridrico, filtrando e precipitando la soluzione con un ecɔsso di acido cloridrico concentrato. Il precipitato ottenuto si lava ɜne con alcool e si asciuga in essicatore a potassa.

Si presenta sotto forma di piccoli aghi solubilissimi nell'acɔua, quasi insolubili in alcool assoluto, etere, benzolo, pochissimo ɔlubili in acqua fortemente acidulata con acido cloridrico. Scalɔto su lamina di platino fonde; in tubo capillare, sino a 300° on ci riusci di vederlo fuso.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Da gr. 0,1860 di sostanza si svolsero cm³ 25 di azoto alla temɜratura di 18° ed alla pressione ridotta a zero di 760,2 mm.;

Da gr. 0,2556 di sostanza si ebbero gr. 0,2079 di cloruro d'arɜnto:

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{16}N_4 . 2HCl$
N	15,65	16,05
Cl	20,19	20,34

Cloroplatinato. — Si ottiene precipitando una soluzione piuttosto diluita del cloridrato con una soluzione acquosa di cloruro di platino.

Si presenta sotto forma di una polvere gialla cristallina contenente due molecole d'acqua. Scaldato in seno all'acqua od all'alcool si riduce imbrunendo.

Scaldato su lamina di platino brucia senza fondere.

Una determinazione di platino diede:

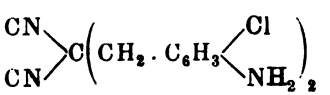
Gr. 0,2388 di sostanza secca, calcinata, hanno lasciato gr. 0,0676 di platino.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{16}N_4 . H_2PtCl_6$
Pt	28,31	28,40

Cloromercurato. — Si ottiene precipitando la soluzione acquosa del cloridrato con cloruro mercurico e cristallizzando il prodotto dall'acqua bollente. Si presenta sotto forma di aghi aggruppati a pennello che fondono a 204°-206° decomponendosi.

Di(p-aminoclorobenzil)malonitrile



La riduzione del di(p-nitrobenzil)malonitrile, nel modo precedentemente descritto, conduce quasi sempre al solo di(p-aminobenzil)-malonitrile il quale si ottiene quasi subito puro. Qualche volta però in condizioni non determinate, abbiamo visto formarsi accanto al di(p-aminobenzil)malonitrile un cloroderivato [1] sempre però in proporzioni piccole rispetto al primo. La separazione delle due sostanze si compie facilmente a mezzo dell'alcool dal quale si separa prima la base clorurata assai meno solubile. Ci riuscì impossibile di ottenere in istato di assoluta purezza questo cloroderivato, malgrado le numerose cristallizzazioni dall'alcool e dallo xilene.

[1] Nella riduzione dei nitroderivati a mezzo di stagno ed acido cloridrico si osserva qualche volta la formazione di cloroderivati. Così ad es. l'o-nitroluene dà luogo ad una clorotoluidina (Beilstein e Kuhlberg. A., 156-81).

La porzione più pura da noi isolata fondeva a 200°-201° contraendosi però prima verso i 196°.

Essa diede all'analisi i seguenti risultati:

Da gr. 0,2146 di sostanza si svolsero cm³ 30,7 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione ridotta a zero di 757,8 mm.;

Da gr. 0,2385 di sostanza si ottennero gr. 0,1909 di cloruro di argento;

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{14}Cl_2N_4$
N	16,17	16,23
Cl	19,80	20,58

Secondo i dati analitici su esposti, bisogna ritenere che questo composto derivi dal di(p-aminobenzil)malonitrile per sostituzione di due atomi di idrogeno con due di cloro.

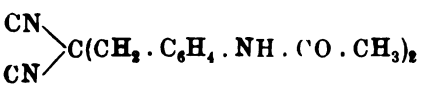
L'idrogeno nascente non porta via il cloro da questo derivato onde è da ritenersi che questo elemento sia direttamente legato ai nuclei benzinici e, per le note regole di sostituzione, si trovi probabilmente in posizione orto rispetto agli NH_2.

Il di(p-aminoclorobenzil)malonitrile si discioglie nell'acido cloridrico, però, la soluzione svaporata in essicatore a potassa, restituisce la base allo stato libero. L'instabilità del cloridrato è senza dubbio dovuta alla vicinanza del cloro ai gruppi aminici.

Dall'alcool e dallo xilene cristallizza in piccoli aghi elegantemente aggruppati a stella i quali all'aria lentamente arrossano.

Abbiamo cercato di ovviare alla formazione di questo cloroderivato tentando la riduzione del di(p-nitrobenzil)malonitrile a mezzo del ferro e dello zinco e l'acido acetico, però, sia nell'uno come nell'altro caso, non osservammo riduzione alcuna.

Di(p-acetilaminobenzil)malonitrile



Si ottiene riscaldando in apparecchio a ricadere il di(p-aminobenzil)malonitrile, finamente polverizzato, con un eccesso di ani-

dride acetica: la base entra in tal modo lentamente in soluzione. Quando è tutta disciolta, si fa bollire per un altro po'. si manda via l'eccesso di anidride acetica e si lascia raffreddare. Il liquido si rapprende tosto in una massa cristallina che si purifica per cristallizzazione dall'alcool o dall'acido acetico diluito.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. Da gr. 0,2691 di sostanza si ebbero gr. 0,1417 di acqua e gr. 0,6857 di anidride carbonica;

II. Da gr. 0.2191 di sostanza si ebbero gr. 0,1135 di acqua e gr. 0,5626 di anidride carbonica;

III. Da gr. 0,1614 di sostanza si svolsero cm³ 21,1 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione ridottta a zero di 762,9 mm.

E su cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{22}H_{20}N_4O_2$
	I	II	III	
C	69,39	70,03		70,00
H	5,85	5,76		5,56
N			15,09	15,55

Il di(p-acetilaminobenzil)malonitrile è quasi insolubile nell'acqua, nel benzolo, affatto nell'etere di petrolio, sufficientemente solubile nell'alcool e nell'acido acetico. Cristallizza sotto forma di scaglie argentee, brillanti, che fondono a 258°-260°.

Di(p-aminobibromobenzil)malonitrile

$$\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\!\!>C(CH_2 . C_6H_2 . Br_2 . NH_2)_2$$

Si ottiene precipitando una soluzione alcoolica di di(p-aminobenzil)malonitrile con un eccesso di soluzione alcoolica di bromo al 20 per cento e cristallizzando il prodotto dal benzolo o meglio dallo xilene.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Da gr. 0,3790 di sostanza si ebbero gr. 0,0816 di acqua e gr. 0.4824 di anidride carbonica;

Da gr. 0,2750 di sostanza si svolsero cm^3 22,3 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione ridotta a zero di 753,4 mm.;

Da gr. 0,3672 di sostanza si ottennero gr. 0,4611 di bromuro di argento;

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{12}N_4Br_4$
C	34,71	34,46
H	2,39	2,03
N	9,35	9.46
Br	53,43	54,05

I dati analitici dimostrano che questa sostanza risulta dal di-(p-aminobenzil)malonitrile per sostituzione di 4 atomi di idrogeno con 4 atomi di bromo, due per nucleo.

Si sa che nella bromurazione delle aniline si ottengono prima dei bromuri di azoto i quali poi facilmente si trasformano nelle corrispondenti bromaniline (1). L'isomerizzazione è tanto più rapida, quanto più grande è la facilità colla quale i detti bromuri di azoto si ottengono. Nel nostro caso la formazione del bromoderivato avviene per azione diretta e colla massima prontezza, onde bisogna ritenere che l'isomerizzazione avvenga al momento stesso della formazione e che quindi si tratti di una bromanilina. Ciò è d'accordo col fatto sperimentale che il punto di fusione di questa sostanza non cambia per prolungato riscaldamento e che tutti e due gli atomi di idrogeno dei gruppi NH_2 vengono facilmente sosostituiti da radicali acetili. Non resterebbe quindi che a stabilire la posizione che occupa il bromo nei nuclei.

È noto (2) che nella clorurazione e bromurazione delle aniline ed anilidi gli alogeni entrano nel nucleo occupando successivamente le posizioni para, orto, meta, nè tale tendenza viene modificata dalla presenza di altri gruppi sostituenti; e poichè nel bromoderivato in discorso, la posizione para è occupata da un gruppo

(1) Chattaway und Orton: Substituirte Stickstoffbromide und ihre beziehung zur bromsubstitution in Aniliden und Anilinen. Ber., 32, III, 3573.

(2) Id., Id.

organico bisogna ritenere che in esso gli atomi di bromo si trovino in posizione orto rispetto agli NH_2.

Il di(p-aminobibromobenzil)malonitrile è una sostanza quasi bianca, pressochè insolubile nell'acqua e nell'alcool, alquanto solubile nel benzolo e sufficientemente nello xilolo. Cristallizza sotto forma di piccoli aghi aggruppati in ciuffetti che fondono a 279-281° e si decompongono a 285°. Malgrado contenga due gruppi NH_2 nella molecola è insolubile negli acidi, ciò che è dovuto alla presenza degli atomi di bromo nei nuclei.

Di(p-diacetilaminobibromobenzil)malonitrile

$$\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\!\!>C\left[CH_2 . C_6H_2 . Br_2 . N\!<\!\begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO . CH_3 \end{matrix}\right]_2$$

Il di(p-aminobibromobenzil)malonitrile si comporta coll'anidride acetica come la tribromanilina simmetrica [1], dando un diacetilderivato. Si ottiene quest'ultimo facendo bollire a ricadere per circa due ore il di(p-aminobibromobenzil)malonitrile col doppio peso di anidride acetica. Per raffreddamento si ottiene una massa cristallina che si purifica per cristallizzazione dall'alcool.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Da gr. 0,3062 di sostanza si ottennero gr. 0,0876 di acqua e gr. 0,4474 di anidride carbonica;

Da gr. 0,2934 di sostanza si svolsero cm^3 18,7 di azoto alla temperatura di 27° ed alla pressione ridotta a zero di 760,4 mm;

Da gr. 0,3410 di sostanza si ottennero gr. 0,3337 di bromuro di argento.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{21}H_{20}N_4Br_4O_4$
C	39,85	39 47
H	3,18	2,63
N	7,12	7,37
Br	41,64	42,11

[1] Remmers B. 7, 350.

Il di(p-diacetilaminobibromobenzil)malonitrile è insolubile nell'acqua, nell'etere, sufficientemente solubile nell'alcool e nel benzolo: cristallizza sotto forma di piccoli aghi fondenti a 205°-206°.

Riscaldato con soluzione idroalcoolica di soda saponifica rapidamente svolgendo forte odore di ammoniaca. Dalla soluzione, liberata dall'alcool, gli acidi minerali precipitano una sostanza solida bianca la quale si depone dall'alcool sotto forma non perfettamente cristallina e fonde verso i 238°.

Il liquido madre, come era da prevedersi, non precipita con nitrato d'argento, il che indica che la soda non ha portato via gli atomi di bromo dai nuclei.

Una determinazione d'azoto, unita alla precedente osservazione, è sufficiente a spiegarci la costituzione dell'acido ottenuto:

Da gr. 0,2533 di sostanza si svolsero cm³ 14,2 di azoto alla temperatura di 25° ed alla pressione ridotta a zero di 757,8 mm.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{12}Br_4O_2$
N	6,31	6,87

Esso è quindi da ritenersi come acido di(p-aminobibromobenzil)cianacetico:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C(CH_2 . C_6H_2 . Br_2 . NH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

finora sconosciuto, formatosi dal di(p-diacetilaminobibromobenzil)-malonitrile secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C(CH_2 . C_6H_2 . Br_2 . N\left\langle\begin{array}{l} CO . CH_3 \\ CO . CH_3 \end{array}\right)_2 \\ | \\ CN \end{array} + 5KOH + H_2O =$$

$$= \begin{array}{l} CN \\ | \\ C(CH_2 . C_6H_2 . Br_2 . NH_2)_2 \\ | \\ COOK \end{array} + 4CH_3 . COOK + NH_3$$

Non sarebbe d'altronde possibile calcolare in base alla precedente analisi una formula diversa.

L'acido di cui sopra è insolubile nell'acqua, quasi insolubile nel benzolo, pochissimo solubile nello xilolo e sufficientemente a caldo nell'acido acetico e nell'alcool.

È un acido debole che si discioglie bene negli alcali, ma difficilmente nei carbonati.

Riduzione del di(p-aminobenzil)malonitrile.

Se si fa agire il sodio su una soluzione alcoolica calda, ma non bollente del di(p-aminobenzil)malonitrile, si ha sviluppo di ammoniaca, e, terminata la reazione, per rapida concentrazione a pressione ridotta del liquido e successiva precipitazione con acqua si ottiene una sostanza cristallina la quale, per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, si presenta in aghetti leggieri fondenti a 231°.

Essa diede all'analisi i risultati seguenti:

I. Da gr. 0,2858 di sostanza si ebbero gr. 0,1512 di acqua e gr. 0,7269 di anidride carbonica;

II. Da gr. 0,2403 di sostanza si ebbero gr. 0,1392 di acqua e gr. 0,6118 di anidride carbonica;

III. Da gr. 0,2168 di sostanza si svolsero cm³ 33,6 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione ridotta a zero di 752,1 mm.;

IV. Da gr. 0,2031 di sostanza si svolsero cm³ 31,8 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione ridotta a zero di 753 mm.

E su cento parti:

	Trovato				Calcolato per $C_{17}H_{12}N_4O$
	I	II	III	IV	
C	69,37	69,43			69,39
H	5,91	6,44			6,12
N			17,77	17,96	19,05

La differenza tra la quantità d'azoto calcolata e quella trovata è dovuta al fatto che la sostanza brucia male. D'altra parte abbiamo tentato invano di calcolare per questa sostanza altra formola che si avvicinasse di più risultati ottenuti.

Essa è quindi da ritenersi come la di(p-aminobenzil)cianacemmide sinora sconosciuta:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C(CH_2 . C_6H_4NH_2)_2 \\ | \\ CO . NH_2 \end{array}$$

rmatasi per idratazione del nitrile.

L'amide sopradetta in virtù dei due gruppi aminici che conne, è solubile negli acidi e dà coll' HCl un cloridrato cristallino.

La riduzione del di(p-aminobenzil)malonitrile avviene meglio uando si fa agire il sodio sulla soluzione bollente del nitrile. Si serva un forte sviluppo di ammoniaca e, terminata la reazione, liquido dà le reazioni dell'acido cianidrico.

Scacciata l'ammoniaca e la maggior parte dell'alcool a bagno aria, per aggiunta di acqua precipita il prodotto di riduzione otto forma di una sostanza appiccicaticcia la quale non si può urificare in corrente di vapore perchè non passa col vapor d'acqua.

Riesce pure difficile la purificazione per altre vie essendo la uova base sempre accompagnata da molta resina e da una certa uantità della precedente amide.

Dopo un lungo lavoro di purificazione siamo riusciti a separare per precipitazione della soluzione eterea della base con acido loridrico gassoso e secco, piccola quantità del cloridrato sotto orma di aghetti leggieri, bianchi, i quali, appena raccolti, andaono in deliquescenza trasformandosi in una massa molle giallopola.

Avremmo desiderato di studiare la costituzione del nuovo prodotto di riduzione, nonchè completare lo studio dell'amide precedentemente descritta, però, mancandoci il materiale occorrente, iccome a queste sostanze si arriva per una serie molto lunga di preparazioni, abbandoniamo pel momento l'idea di tornarvi sopra.

Messina. Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università, luglio 1904.

Sulle forze elettromotrici fra alcuni metalli e soluzioni dei loro sali in acqua e alcool metilico [1].

Nota di G. CARRARA e L. D'AGOSTINI.

(*Giunta il 15 luglio 1904*).

I lavori di Jones [2] e di Kahlenberg [3] hanno mostrato come in alcuni casi, col variare della natura del solvente variano le pressioni di soluzione dei metalli a contatto di soluzioni dei loro sali egualmente concentrate.

Da questi risultati, il concetto di pressione di soluzione sembra perdere la sua generalità, cioè una di quelle importanti caratteristiche che lo rendono così utile nella spiegazione di certi fenomeni elettrochimici.

E infatti secondo la teoria osmotica della pila di Nernst, la pressione di soluzione dovrebbe dipendere solo dalla natura del metallo e dalla temperatura, quando si misuri in funzione di una eguale pressione osmotica degli ioni metallici.

L'espressione generale che dà il potenziale di contatto fra metallo e soluzione di un suo sale è la seguente:

$$\pi = \frac{0.0002}{n} \mathrm{T} \log \frac{p}{\mathrm{P}};$$

da esso si può ricavare il valore della pressione di soluzione P, quando si conosca; π la differenza di potenziale, n la valenza degli ioni, T la temperatura assoluta e p la pressione osmotica degli ioni metallici della soluzione. $\mathrm{P} = p \,.\, 10^{\frac{\pi \,.\, n}{0.0002\, T}}$.

(1) Queste esperienze costituiscono un capitolo di un lavoro molto più esteso del quale mi occupo da molto tempo (Gazzetta chimica italiana, XXVI, I, 1896; id., XXVII, I, 1897; id., XXX, II, 1900; id., XXXI, I, 1902; id., XXXII, 1902). Sopra l'influenza della natura del solvente sullo stato degli elettroliti che vi si trovano disciolti. Mi sono deciso a questa comunicazione parziale in omaggio alla memoria di uno dei miei valenti collaboratori, il dott. Leonida D'Agostini, morto il 23 dello scorso febbraio a soli 24 anni, lasciando largo rimpianto di sè in quanti lo conobbero. Le esperienze sono state eseguite dal D'Agostini, sotto la mia direzione, nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova e in parte dallo stesso D'Agostini presentate nella tesi di laurea nel luglio 1902. G. CARRARA.

(2) Zeits. f. physik. Chem., XIV, 346.

(3) The Journal of physik. Chem., 1900, n. 6.

Ora se la pressione di soluzione P varia col variare del solvente ci si potrà chiedere come questo possa avvenire. Se cioè la variazione avvenga per l'influenza che esercita il solvente sopra i valori di p cioè sulla pressione osmotica degli ioni metallici, ovvero se la variazione avviene per una diretta azione sulla pressione di soluzione.

Nel primo caso si potrà considerare la pressione di soluzione come costante in ogni solvente e le sue differenze attribuirle ai diversi valori di p nei diversi solventi.

Nel secondo caso invece la pressione di soluzione sarà diversa secondo del solvente e allora gli interessanti confronti che si ricavano dalle pressioni di soluzione saranno limitati a un solvente e cambieranno con esso, cosicchè questa costante fisica o perderebbe quasi la sua ragion d'essere, o andrebbe modificata per questa azione propria del solvente.

Effettivamente si hanno molte ragioni per accettare piuttosto la prima che la seconda spiegazione, ma non mancano però argomenti per far dubitare che, anche direttamente, il solvente possa influire sul valore della pressione di soluzione.

Noi abbiamo voluto portare col presente lavoro un contributo alla importante questione misurando i potenziali di contatto fra diversi metalli e soluzioni in acqua e alcool metilico di alcuni loro sali.

Le misure vennero fatte col metodo della compensazione Poggendorf-Bosscha usando come elemento campione una Daniell costruita secondo le prescrizioni di Raoult, della quale si erano determinati in precedenza tutte le costanti. Essa aveva una forza elettromotrice 1,117 volta, con un coefficiente di temperatura trascurabile nei limiti delle nostre esperienze. Come strumento a zero usammo il solito elettrometro capillare di Lippmann modificato nella forma da Ostwald. Abbiamo fatto uso dell'elettrodo a calomelano di due tipi a seconda che si trattava di soluzioni diluite o di soluzioni concentrate, i quali non differivano altro che nella concentrazione della soluzione di cloruro potassico, la quale nel primo caso era decinormale e nel secondo normale. Questo è stato fatto per diminuire più che fosse possibile la differenza di potenziale alla superficie di separazione dei due liquidi che costituivano la pila misurata.

L'elettrodo a soluzione di cloruro potassico normale ha, come è noto, una differenza di potenziale assoluto di — 0,56 volta, quello a soluzione di ClK $\frac{N}{10}$ venne misurato accoppiandolo all'elettrodo a soluzione di ClK normale, ed è stata trovata una differenza di potenziale assoluto di 0 614 volta, t. = 18°. Per quest'ultimo Kahlenberg aveva trovato 0,613. Per essere scrupolosi bisogna ricordare che il valore 0,614 può subire un'oscillazione di + 0,002 volta circa in causa del potenziale di contatto fra soluzione N e $\frac{N}{10}$, e anche in causa dell'influenza della temperatura che non è completamente trascurabile.

Il solvente organico, alcool metilico ed i sali usati vennero purificati con tutte le cure già descritte in precedenti lavori di uno di noi [1].

L'apparecchio che ci servì per le ricerche era costituito dal solito tubo d'assaggio con tubulatura capillare inferiore ripiegata ad *s*. Per impedire la rapida diffusione del liquido, l'estremità della tubulatura contenente la soluzione a contatto col metallo del quale si faceva lo studio, era chiusa con un rotoletto di carta svedese, la quale a sua volta pescava insieme all'estremità dell'elettrodo normale in un bicchierino contenente una soluzione di ClK normale o di NO_3 K, a seconda della natura dell'elettrolite che si sperimentava.

Cosicchè la pila misurata diveniva, per esempio, nel caso dell'argento e nel nitrato d'argento.

$$Hg — HgCl. — KCl\ ^1/_1\ n. — KNO_3.\ ^1/_1\ n — AgNO_3. — Ag$$

e il potenziale P direttamente misurato quello fra Hg e Ag.

Ad ogni determinazione si rinnovava la soluzione di KCl nel bicchiere, la carta bibula all'estremità e parte del liquido rimasto nel tubetto laterale dell'apparecchio.

Le misure fatte per ogni singolo caso erano parecchie, con resistenze diverse, dei risultati si prendeva la media.

[1] Gazz. chim. ital., XXVI, I.

Riportiamo i potenziali P direttamente ottenuti nella misura, i potenziali assoluti di contatto della soluzione col metallo P ass., tale si deduce riferendosi, come si disse, all'elettrodo 1° calomelano fatto eguale a 0,56.

La concentrazione m esprime la frazione di molecola in 1 litro.

Rame e sali di rame.

Gli elettrodi di rame erano costituiti da laminette di rame puro ricoperto di uno strato di rame elettrolitico.

La concentrazione venne determinata con l'analisi.

Sono note alcune determinazioni di f. e. di rame a contatto con il suo solfato in acqua e in alcool metilico dovuto a Neumann [1] ed a Kahlenberg [2]: esse saranno pure riportate.

Solfato di rame.

Solvente: alcool metilico Elettr. $\frac{N}{1}$ a P ass. $= -0{,}56$ t. $= 8$

$m = 0{,}0526$ P $= 0{,}156$ v. P ass. $= -0{,}716$ v.

Secondo Neumann per $^1/_2$ $m = 1$ in soluzione acquosa si ha P ass. $= -0{,}585$.

$m = 0{,}02$ P $= 0{,}152$ v. P ass. $= -712$

Clorato di rame.

Si ebbero gli stessi valori tanto usando il sale cristallizzato con $6\,H_2O$ quanto preparando la soluzione con lo spostamento dell'argento dal clorato per mezzo del rame, così in acqua come in alcool metilico.

Solvente: acqua Elettr. $\frac{N}{1}$ a P ass. $= -0{,}56$

$m = 0{,}344$ P $= 0{,}036$ v. P ass. $= -0{,}506$ v.

$m = 0{,}2$ P $= 0{,}027$ v. P ass. $= -0{,}587$ v. t. $= 9$

$m = 0{,}02$ P $= 0{,}01$ v. P ass. $= -0{,}57$ v.

(1) Zeitschr. f. phys. Chem., 14°, 229, 1894.
(2) Loco citato.

Solvente: alcool metilico.

$m = 0{,}443$	$P = 0{,}141$ v.	P ass. $= -0{,}701$ v. t. $= 9$
$m = 0{,}2$	$P = 0{,}135$ v.	P ass. $= -0{,}695$ v.
$m = 0{,}02$	$P = 0{,}117$ v.	P ass. $= -0{,}677$ v.

Nitrato di rame.

La soluzione fu preparata dalla soluzione di nitrato d'argento con rame metallico sino a eliminazione totale di argento.

Solvente: alcool metilico Elettr. $\frac{N}{1}$ a P ass. $= -0{,}56$.

$m = 0{,}1$ $P = 0{,}140$ P ass. $= -0{,}7$ v.

Secondo Neumann in soluzione acquosa per

$\frac{1}{2}\, m = 1$ P ass. $= -0{,}615$.

Acetato di rame.

Solvente: alcool metilico Elettr. $\frac{N}{1}$ t. $= 9$.

$m = 0{,}01$ $P = 0{,}087$ P ass. $= -0{,}647$ v.

Secondo Neumann in soluzione acquosa per

$\frac{1}{2}\, m = 1$ P ass. $= -0{,}580$.

Sali d'argento.

Nei lavori di Jones si trova una determinazione di f. e. di una pila costituita da $Ag - AgNO_3 \frac{N}{10}$ in acqua $- AgNO_3 \frac{N}{10}$ in alcol metilico — Ag.

Secondo i calcoli di Kahlenberg si avrebbe per potenziale assoluto $Ag - NO_3Ag \frac{N}{1}$ in alcool metilico uguale a $-1{,}108$ v.

Noi abbiamo fatto la misura diretta con l'elettrodo a calomelano sostituendo soltanto alla soluzione di ClK intermedia una

soluzione di nitrato potassico. Un inconveniente ebbimo a notare, e fu una piccola separazione di KNO_3 insolubile a contatto con la soluzione metilica.

Nitrato d'argento.

Solvente: acqua Elettr. $\frac{N}{1}$ a P ass. = — 0,56

$m = 0,1$ P = 0,467 v. P ass. = — 1,027 v. t. = 10°

Secondo Neumann per $m = 1$, P ass. = — 1,055.

$m = 0,01$ P = 0,417 v. P ass. = — 0,977 v.

Solvente alcool metilico.

$m = 0,148$	P = 0,542 v.	P ass. = — 1,102 v.
$m = 0,1$	P = 0,534 v.	P ass. = — 1,094
$m = 0,01$	P = 0,463 v.	P ass. = — 1,023

Clorato d'argento.

Solvente: acqua Elettr. $\frac{N}{1}$ a P ass. = — 0,56 t. = 8

$m = 0,527$	P = 0,495 v.	P ass. = — 1,055
$m = 0,1$	P = 0,464 v.	P ass. = — 1,024
$m = 0,01$	P = 0,399 v.	P ass. = — 0,959

Solvente: alcool metilico

$m = 0,01$ P = 0,446 v. P ass. = — 1,006 v.

Acetato d'argento.

Solvente: alcool metilico t. = 10

$m = 0,005$ P = 0,273 v. P ass. = — 0,833

Secondo Neumann a $m = 1$ P ass. 0,991.

Sali di cadmio.

Il metallo usato come elettrodo era stato ottenuto per via

elettrolitica, era purissimo, come ce ne assicurammo per mezz dell'analisi, si usò amalgamato. Le soluzioni erano fatte con sa puri e asciutti e in qualche caso come per il nitrato in alcool m tilico anche per sostituzione del cadmio all'argento in una solu zione metilica di nitrato d'argento. La concentrazione delle sol zioni venne stabilita con l'analisi facendo sempre almeno due d terminazioni concordanti.

Cloruro di cadmio.

Solvente: acqua Elettr. $\frac{N}{10}$ a P ass. - 0,614 t. = 16°

$m = 0{,}382$	P = 0,786 v.	P ass. = + 0,172 v.
$m = 0{,}254$	P = 0,786 v.	P ass. = + 0,172 v.
$m = 0{,}191$	P = 0,786 v.	P ass. = + 0,172 v.
$m = 0{,}095$	P = 0,785 v.	P ass. = + 0,172 v.
$m = 0{,}056$	P = 0,782 v.	P ass. = + 0,168 v.

Secondo Neumann per $m = 1$ in soluzione acquosa

P ass. = + 0,174.

Solvente: alcool metilico t. = 13°

$m = 0{,}062$	P = 0,704 v.	P ass. = + 0,09 v.
$m = 0{,}027$	P = 0,624 v.	P ass. = + 0,01 v.

Bromuro di cadmio.

Solvente: acqua Elettr. $\frac{N}{1}$ a P ass. — 0,56 t = 15°

$m = 0{,}805$	P = 0,730 v.	P ass. = + 0,170 v.
$m = 0{,}402$	P = 0,730 v.	P ass. = + 0,170 v.

Elettr. $\frac{N}{1}$ a P ass. — 0,614

$m = 0{,}2$	P = 0,793 v.	P ass. = + 0,179 v.
$m = 0{,}095$	P = 0,79 v.	P ass. = + 0,176 v.
$m = 0{,}02$	P = 0,788 v.	P ass. = + 0,174 v.

Solvente: alcool metilico t. = 18°

$m = 0{,}296$ P = 0,700 P ass. = + 0,086 v.
$m = 0{,}148$ P = 0,636 P ass. = + 0,022 v.

Ioduro di cadmio.

Solvente: acqua Elettr. $\frac{N}{1}$ a P ass. — 0,56 t. = 17°

$m = 1{,}0$ P = 0,785 v. P ass. = + 0,171 v.

Elettr. $\frac{N}{10}$ a P ass. - 0,614

$m = 0{,}1$ P = 0,800 v. P ass. = + 0,186 v.
$m = 0{,}05$ P = 0,797 v. P ass. = + 0,183 v.
$m = 0{,}02$ P = 0,794 v P ass. = + 0,180 v.

Solvente: alcool metilico

$m = 0{,}411$ P = 0,686 v. P ass. = + 0,072 v.
$m = 0{,}1$ P = 0,638 v. P ass. = + 0,024 v.

Nitrato di cadmio.

Solvente: alcool metil. Elettr. $\frac{N}{10}$ a P. ass. = — 0,614 t. = 20°

$m = 0{,}056$ P = 0,622 v. P ass. = + 0,008 v.
$m = 0{,}0467$ P = 0,623 v. P ass. = + 0,009 v.
$m = 0{,}023$ P = 0,619 v. P ass. = + 0,005 v.

Secondo Neumann in soluzione acquosa per

$m = 1$ P ass. = + 0,122 v.

Acetato di cadmio.

Solvente acqua Elettr. $\frac{N}{10}$ a P ass. = 0,614

$m = 0{,}157$ P = 0,789 v. P ass. = + 0,175 v.
$m = 0{,}047$ P = 0,796 v. P ass. = + 0,182 v.

Solvente: alcool metilico

$m = 0,1$ P = 0,690 v. P ass. = + 0,076 v. t. = 12°
$m = 0,05$ P = 0,685 v. P ass. = + 0,07 v.

Cloruro di zinco.

Solvente: alcool metil. Elettr. $\frac{N}{1}$ a P ass. — 0,56 v. t. = 17°

$m = 0,8$ P = 0,955 v. P ass. = + 0,395 v.

Elettr. $\frac{N}{10}$ a P ass. 0,614

$m = 0,4$ P = 0,982 v. P ass. = + 0,368 v.

Solvente: acqua secondo i dati di Neumann $m = 1$ P ass. 0,503
Secondo i dati di Kahlenberg $m = 0,1$ P ass. 0,522

Se ora noi esaminiamo i risultati ottenuti, dobbiamo prima di tutto osservare, che i metalli da noi studiati mostrano verso le corrispondenti soluzioni saline in alcool metilico, delle differenze di potenziale più piccole se positive, più grandi se negative, di quelle corrispondenti in soluzione acquosa.

E poichè il segno della carica indica come positivi quei metalli che cedono ioni alla soluzione e come negativi quelli che ne sottraggono, si può concludere che: il solvente organico dà delle soluzioni di elettroliti nei quali la pressione osmotica degli ioni metallici è più piccola di quella delle corrispondenti soluzioni acquose. Naturalmente presupponendo, secondo quanto vuole la teoria, che la pressione elettrolitica di soluzione del metallo sia indipendente dal solvente. Certamente un coefficiente notevole delle differenze deve attribuirsi alla minor dissociazione della sostanza disciolta nel solvente avente una minor forza ionizzatrice. Infatti i potenziali di contatto delle soluzioni metiliche tendono, sebbene in piccola misura, ad avvicinarsi con l'aumentare della diluizione a quelli delle soluzioni acquose.

Questo appare evidente nella tabella seguente, dove sono riassunte le variazioni dei potenziali dei diversi metalli studiati verso

corrispondenti soluzioni saline ai limiti estremi di concentrazione massima e minima misurate.

TABELLA.

		SOLUZIONI ACQUOSE				SOLUZIONI METILICHE			
tallo	Elettrolite	*m* Concentrazioni massime e minime misurate		Corrispondenti differenze di potenziale in volta		*m* Concentrazioni massime e minime misurate		Corrispondenti differenze di potenziale in volta	
o. .	Cloruro	1	0,1	+ 0,503	+ 0,522	0,8	0,4	+ 0,395	+ 0,368
mio.	Cloruro	1	0,056	+ 0,174	+ 0,168	0,062	0,027	+ 0,09	+ 0,01
	Bromuro	0,805	0,02	+ 0,170	+ 0,174	0,296	0,148	+ 0,08	+ 0,02
	Ioduro	1	0,02	+ 0,171	+ 0,180	0,411	0,50	+ 0,07	+ 0,02
	Nitrato	1	—	+ 0,122	—	0,056	0,023	+ 0,008	+ 0,005[1]
	Acetato	0,157	0,047	+ 0,175	+ 0,182	0,1	0,05	+ 0,076	+ 0,071
me. .	Solfato	1	—	— 0,585	—	0,0526	0,02	— 0,716	— 0,712
	Clorato	0,344	0,02	— 0,596	— 0,57	0,443	0,02	— 0,701	— 0,677
	Nitrato	1	—	— 0,615	—	0,1	—	— 0,7	—
	Acetato	1	—	— 0,580	—	0,01	—	— 0,647	—
pento.	Nitrato	1	0,01	— 1,055	— 0,977	0,148	0,01	— 1,102	— 1,023
	Clorato	0,527	0,1	— 1,055	— 1,024	—	0,01	—	— 1,006
	Acetato	1	—	— 0,991	—	—	0,005	—	— 0,833

I metalli conservano nella serie delle tensioni lo stesso posto reciproco nei due solventi, ma differiscono notevolmente nei valori assoluti.

Così, prendendo per i diversi sali un valore medio approssimativo, troviamo che il rapporto fra le soluzioni acquose e metiliche da noi esaminato è

$$Zn = 1{,}3 \qquad Cd = 2{,}2 \qquad Cu = 0{,}85 \qquad Ag = 1$$

[1] Valori approssimati.

Per i sali di cadmio si hanno nelle soluzioni metiliche differenze di potenziale ancora più piccole, nelle soluzioni più concentrate il rapporto diviene circa dieci volte più grande. Per esempio, nel nitrato di cadmio i valori trovati, + 0,008 volta e + 0,005 volta, sono così piccoli, che si avvicinano ai limiti di sensibilità del metodo adoperato. Si può considerare che in queste soluzioni la pressione osmotica degli ioni metallici abbia quasi lo stesso valore della pressione di soluzione di cadmio in quelle soluzioni.

E si noti che il sale, in soluzione metilica, ha un grado di dissociazione dello stesso ordine di grandezza di quello ottenuto nelle soluzioni acquose. A prova di ciò riportiamo qui alcune esperienze di innalzamento di punto di ebollizione eseguite col metodo di Landsberger dal dott. A. Norsa, per incarico di uno di noi.

Costante = 8,5.

Grammi di $(NO_3)_2Cd$	Grammi di solvente	Concentrazione in 100 di solv.	Innalzamento termometrico	Innalzamento molecolare	Grado di dissociaz. (α)
0,181	9,322	1,914	0,17	20,65	0,71
0,181	22,451	0,806	0,08	23,41	0,87
0,1366	19,1814	0,712	0,07	23,19	0,835
0,0729	10,635	0,685	0,07	24,1	0,94
0,0729	21,305	0,342	0,04	27,3	1,—

Questo caso è caratteristico perchè ci troviamo di fronte alla evidente contraddizione fra il valore della concentrazione ionica, che i dati ebullioscopici portano ad ammettere presso a poco eguale nei due solventi, e il basso potenziale di contatto del metallo con soluzioni metiliche in confronto delle corrispondenti soluzioni acquose.

Non resta perciò che ammettere una differenza nel valore della pressione elettrolitica di soluzione col variare del solvente.

Come si disse in principio del presente lavoro, nella teoria osmotica della pila, la pressione di soluzione dovrebbe essere indi-

pendente dal solvente, ma non mancano argomenti i quali fanno dubitare di un'azione diretta del solvente sopra questa proprietà

Queste ragioni sono da ricercarsi, a nostro parere, in quelle stesso cause che portano una modificazione nel valore della pressione osmotica delle soluzioni, cioè nella carica elettrostatica degli ioni e del metallo, e nelle modificazioni che per opera sua subiscono le proprietà del solvente.

È noto come la legge della diluizione si verifichi solo per i deboli elettroliti, mentre invece per gli elettroliti forti questa legge nella forma datagli da Ostwald non sia più applicabile. Le discussioni sollevate per spiegare questo fatto portano, fra l'altro, Arrhenius (1) alla conclusione, che la legge delle masse attive, dalla quale deriva direttamente la legge della diluizione, va sostituita con analoga legge delle pressioni attive, nella quale si deve porre in calcolo la vera pressione osmotica degli ioni e non la loro concentrazione.

Pressione osmotica e concentrazione ionica non sono completamente proporzionali come sembra. Lo stesso Arrhenius ha trovato che la pressione osmotica, calcolata dal punto di congelamento, con l'aumentare del contenuto salino della soluzione, cresce un po' più rapidamente della concentrazione corrispondente. Ne viene perciò che la legge nella diluizione non è rigorosa in nessun caso. La buona coincidenza dei deboli elettroliti è dovuta piuttosto alla diminuzione della causa perturbatrice prodotta dalla presenza degli ioni, come lo provano le velocità di inversione dello zucchero operata da acidi deboli in presenza di sali neutri (2).

L'azione esercitata dalle cariche elettrostatiche degli ioni verso il solvente è considerata analoga all'elettrostrizione che subisce il dielettrico che separa le armature cariche di un condensatore. Questa provoca così una contrazione di volume del solvente, come se si fosse sottoposto ad una elevatissima pressione. Anche la costante dielettrica del liquido viene secondo Euler (3) alterata, cosicchè ne restano influenzate le pressioni osmotiche degli ioni e

(1) Zeits. f. physik. Chem., t. XXVIII, 333; t. XXXI, 198
(2) Loco citato.
(3) Zeits. f. physik. Chem., t. XXVIII, 619.

delle molecole non dissociate [1], e persino secondo Jahn [2] la stessa mobilità degli ioni.

Ora si comprende che dal momento che la pressione di soluzione è della stessa natura della pressione osmotica, alla quale tende a far equilibrio, ne subisca le stesse influenze perturbatrici.

Infatti alla superficie di contatto del metallo immerso nella soluzione si stabilisce, come è noto, il doppio strato elettrico, il quale sarà per esempio costituito: da una parte dalla superficie del metallo caricata negativamente, e dall'altra da uno strato di ioni metallici caricati negativamente, divisi da uno strato di solvente.

Questo strato di solvente subirà perciò l'azione delle cariche elettrostatiche opposte, azione che potrà variare di intensità e di valore a seconda della natura del solvente e delle sue costanti fisiche.

Così il fenomeno dell'elettrostrizione sarà più o meno forte, la costante dielettrica sarà più o meno modificata in confronto del resto della massa del solvente e come conseguenza ne risulterà diversa la pressione elettrolitica di soluzione. Come si vede considerando le cose a questo modo si riesce a conciliare le esigenze della teoria con i risultati sperimentali.

Sul 1.3.dimetilcicloesano derivante dall'acido canforico.

Nota di L. BALBIANO e L. ANGELONI [3].

(Giunta il 21 luglio 1904).

Gli studi analitici del Bredt sull'acido canforico e quelli fatti da uno di noi, hanno portato alla conclusione, che quest'acido è un derivato del ciclopentano; la sintesi del Komppa [4], mediante le reazioni di condensazione del Dieckmann, non ha servito ad altro che a comprovare le deduzioni avute per via analitica.

Le prime esperienze del Wreden [5] dimostravano però, che

(1) Zeits. f. physik. Chem., t. XXXVI, 599.
(2) Zeits. f. physik. Chem., t. XXVII, 354; XXXIII. 545; XXXV, 1.
(3) Dalla tesi di laurea in chimica e farmacia.
(4) Berl. Berichte, 1903, T. 36, pag. 4332.
(5) Liebig's Ann., T. 187, pag. 156.

lla riduzione dell'acido canforico coll'acido iodidrico bollente a 7°, si otteneva un idrocarburo C_8H_{16}, le di cui proprietà coincivano con quelle dell'idrocarburo ottenuto per idrogenazione del -xilene, e da queste esperienze, ripetute e confermate dal Walsh (1), era rimasta la convinzione in parecchi chimici che l'aio canforico fosse un derivato del cicloesano.

Con questa supposizione collimavano poi le esperienze del ijner (2), perchè stabilendo egli che nella riduzione del benzolo on acido iodidrico, si formava principalmente metilciclopentano, a reso dubbio il passaggio da un ciclo di cinque atomi di carbonio ad uno di sei. Giova però osservare che Emily C. Farley (3) on era riuscito ad ottenere questa trasformazione, riscaldando, nche a 270° per tre ore il cicloesano con acido iodidrico d = 1,96.

Comunque, le esperienze analitiche e sintetiche succitate dimostrando che l'acido canforico è un derivato del ciclopentano, e idrocarburo ottenuto per riduzione con acido iodidrico ritenenosi un cicloesano, ne veniva in questo caso la trasformazione inersa a quella operata dal Kijner, cioè, il passaggio da un ciclo i cinque ad uno di sei atomi di carbonio.

Malgrado però le prove analitiche più convincenti sulla costituzione dell'acido canforico, Zelinsky e Lepeschkin (4) ritenevano ancora la costituzione cicloesanica pel medesimo. Infatti essi, dopo aver preparato l'isolaurolene C_8H_{14} col riscaldamento a 340° dell'acido isolauronolico, il quale a sua volta si ottiene per azione del cloruro alluminico sull'anidride canforica, sottoposero detto idrocarburo alla idrogenazione. Ne risultò un idrocarburo C_8H_{16}, che secondo essi è l'1.1-dimetilcicloesano. Ma un'idrocarburo C_8H_{14}, ritenuto da Zelinsky una miscela di isomeri, è parimenti il laurolene derivante dall'acido canfanico, il quale secondo Aschan (5) non è un derivato cicloesanico, pel fatto che sottoposto all'azione della miscela nitrosolforica, non dà alcun nitroderivato.

Siamo perciò in presenza di due idrocarburi C_8H_{14}, di cui uno è cicloesanico, l'altro nò, e derivanti tutti e due dall'acido canfo-

(1) Berl. Berichte., 1892, T. 25, pag. 916.
(2) Journal für prak. Chemie, T. 56, pag. 364.
(3) Chem. Centralb., 1897, (2), pag. 540.
(4) Liebig's Ann., T. 519, pag. 393.
(5) Liebig's Ann., T. 390, pag. 135.

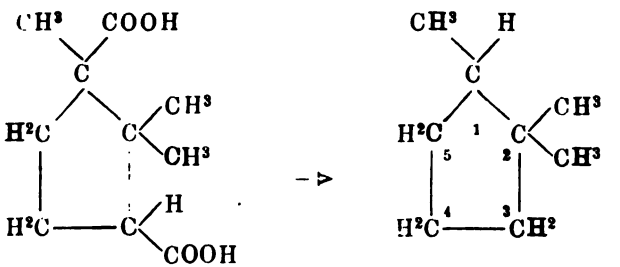
rico; segno evidente, date le nostre conoscenze attuali sulla costituzione di quest'acido, che ha luogo trasposizione e passaggio da un ciclopentano ad un cicloesano.

Che l'idrocarburo C_8H_{16} di Wreden sia veramente esaidrometaxilene, non abbiamo finora altra prova che la coincidenza dei punti di ebollizione, varianti però entro limiti di cinque gradi (115°-120° per l'idrocarburo dall'isoxilene e 117°-120° per l'idrocarburo dall'acido canforico) ed il valore dei pesi specifici

$$d_0 = 0{,}777 \text{ dall'isoxilene;}$$
$$\left.\begin{array}{l} d_0 = 0{,}784 \\ d_{20} = 0{,}766 \end{array}\right\} \text{dall'acido canforico;}$$

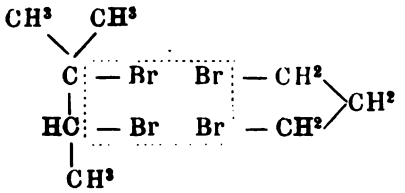
caratteri questi che non danno una sufficiente garanzia dell'identità dei due composti. Perciò abbiamo creduto utile per completare le nostre ricerche sull'acido canforico, esaminare l'idrocarburo che si ottiene per azione dell'acido iididrico.

Prima però abbiamo tentato, senza riuscire, di preparare per via sintetica un trimetilciclopentano della costituzione di quello che dovrebbe derivare normalmente dall'acido canforico, cioè 1. metil. 2. dimetilciclopentano:



ac. canforico — 1 metil-22 dimetilciclopentano

Epperciò abbiamo fatto agire il sodio sul miscuglio equimolecolare di bibromuro di trimetiletilene e di bromuro di trimetilene, nella speranza che avvenisse la condensazione secondo i seguenti schemi:



Ma invece il sodio reagisce prima sul bibromuro di trimetilene 'olgendo trimetilene, poi o non reagisce o se s'innalza la tempe- ıtura, l'azione avviene vivissima ed accompagnata da scoppio.

Abbiamo sostituito al sodio il magnesio, senza alcun risultato; ıindi ci siamo ridotti allo studio dell'idrocarburo C_8H_{16} derivante ıll'acido canforico.

Abbiamo preparato questo idrocarburo modificando un poco il ·ocesso di Wreden e siamo riusciti ad ottenerlo puro bollente a 120°.

Sottoposto all'ossidazione nitrica, si e potuto separare fra i pro- ɔtti d'ossidazione e caratterizzare nettamente l'acido glutarico, ıediante l'analisi del sale di rame, il punto di fusione dell'acido la comparazione del punto di fusione coll'anilo acido, che ab- iamo apposta preparato, perchè non lo trovammo descritto.

La formazione dell'acido glutarico, le proprietà fisiche del- idrocarburo C_8H_{16} che coincidono colle proprietà dell' 1.3.dimetil- icloesano sintetico di Zelinsky [1], ci dimostrarono l'identità dei ıue idrocarburi. Abbiamo pure osservato la formazione di piccole ıuantità, quasi tracce, di trinitro-m-xilene ed abbiamo constatato ·he l' 1.3.dimetilcicloesano non reagisce per niente colla soluzione ıcquosa d'acetato mercurico; anzi, come appresso si vedrà, ci ıiamo avvalsi di questa soluzione per depurarlo completamente ła tracce di idrocarburo C_8H_{16} che la distillazione frazionata non riusciva a separare.

PARTE SPERIMENTALE.

Gr. 8 di acido canforico si riscaldarono in tubi chiusi per 4 ore alla temperatura di 200° con gr. 1,5 di fosforo rosso e cm³ 15 di acido iodidrico bollente a 127°; dopo apertura del tubo per di- minuire la pressione interna si riscaldava nuovamente per altre

[1] Berl. Berichte, T. 28, pag. 781.

6 ore alla stessa temperatura onde completare l'azione. Il contenuto del tubo si separava in due strati, di cui il superiore mobile, il sottostante colorato in rosso bruno per iodio.

Dalla lavorazione di 200 gr. d'acido canforico si ottennero gr. 75 di sostanza petrolifera greggia, la quale venne lavata con acqua alcalina, indi sottoposta alla distillazione in corrente di vapore. Col vapor d'acqua distillò dapprima un olio leggero, poi una piccola quantità d'olio pesante che si raccoglieva in fondo del recipiente collettore. Si separò la parte leggera più abbondante, si disseccò con cloruro di calcio fuso e si sottopose alla distillazione frazionata.

La porzione oleosa pesante è una miscela di composti iodurati, che distilla nel vuoto tra 90° e 210°, decomponendosi con sviluppo di vapori di iodio; da essa non si potè separare nulla di definito.

Dopo ripetute distillazioni frazionate della porzione volatile, fatte sul sodio metallico, si riuscì a separare come frazione più abbondante quella che distillava fra 119°-121°, la quale però agitata con soluzione satura di acetato mercurico, dava luogo ad ingiallimento della soluzione e dopo qualche ora a deposito di laminette di acetato mercuroso. Si lasciò quindi reagire con questa soluzione fino ad esaurimento, il che si ottenne dopo circa tre settimane, indi si lavò con acqua, si disseccò con cloruro di calcio fuso e si distillò sul sodio.

Il prodotto così ottenuto bolle a 120° alla pressione di 751 mm.; ha la composizione C_8H_{16}, come lo comprovano le seguenti analisi:

I. Gr. 0,1737 di sostanza diedero CO^2 gr. 0,5458, H^2O gr. 0,2246.

II. Gr. 0,0966 di sostanza diedero CO^2 gr. 0,3024, H^2O gr. 0,1270.

	Trovato		Calcolato per C_8H_{16}
	I	II	
C	85,66	85,37	85,59
H	14,33	14,60	14,41

Le costanti fisiche sono le seguenti:

$$d_0^{15} = 0,7741 \qquad n_d^{15} = 1,427$$

Mentre le costanti dell' 1.3.dimetilcicloesano di Zelinsky sono:

p. eb. 119,5 (751 mm.); $d_0^{19} = 0,7688$ — $d_0^{20} = 0,7687$; $n_d^{20} = 1,4234$.

Ossidazione nitrica dell' 1.3.dimetilcicloesano.

Gr. 9 di idrocarburo si fecero bollire a ricadere per circa 50 ore con gr. 90 di acido nitrico d = 1,4. Dopo questo tempo di ebollizione, lo strato petrolifero era scomparso ed erano invece apparse delle piccole gocce di un olio pesante, che separato dalla massa liquida, poco a poco lasciò depositare una piccola quantità di cristalli aghiformi, che vennero separati dalla parte oleosa mediante assorbimento con mattonella porosa. Questi cristalli, che data la piccola quantità non si poterono ulteriormente depurare, fondono a 173°-174°, e probabilmente sono costituiti da trinitrometaxilolo, che fonde a 180°.

Le acque nitriche vennero distillate a pressione ridotta fino ad $^1/_5$ del volume primitivo e dopo un lungo riposo in essiccatore a calce sodata, lasciarono depositare un olio contenente sospesa una piccola quantità di sostanza solida cristallina.

Si fece assorbire la sostanza oleosa da mattonella porosa e la piccola quantità di sostanza solida si sciolse in acqua e la soluzione acida si neutralizzò esattamente con ammoniaca; indi alla soluzione del sale di ammonio si aggiunse un leggero eccesso di soluzione di solfato ramico, con che si ottenne un precipitato verde azzurro cristallino, che raccolto su filtro, lavato e disseccato pesava all'incirca gr. 0,35.

Per la determinazione del rame e per isolare dalla piccola quantità di sale disponibile l'acido cristallino, si operò nel modo seguente.

Gr. 0,3233 di sale ramico disseccato a 100° vennero sospesi in acqua e nella massa riscaldata a 80°-90° si fece gorgogliare gas solfidrico fino a rifiuto, lasciando raffreddare il liquido nella corrente gassosa. Si abbandonò il tutto in recipiente chiuso per due giorni alla temperatura ordinaria; indi si decantò la parte acquosa limpida su filtro e si lavò ripetutamente con acqua solfidrata il solfuro. Il residuo solfuro di rame venne disciolto nell'acido ni-

trico e la soluzione filtrata da un poco di solfo sullo stesso filtro prima adoperato, il quale venne in seguito bruciato e calcinato in crogiuolo di porcellana tarato. Nello stesso crogiuolo si svaporò la soluzione nitrica e si calcinò il nitrato di rame.

Si ottennero così gr. 0,1355 di CuO; ossia in 100 parti

	Trovato	Calcolato $C_5H_6O_4Cu$
Cu %	33,48	33,89

Le acque madri solfuree vennero evaporate a bagno maria fino a secchezza ed il residuo si trattò con piccola quantità d'acqua bollente. Si filtrò, ed il filtrato convenientemente concentrato, cristallizzò in piccoli aghi raggruppati a barba di penna, che fondono a 98°-99°. È quindi acido glutarico, come lo dimostra anche il percentuale di rame del sale analizzato.

Per comprovarlo ne abbiamo preparato l'anilo-acido; ma siccome questo non si trova descritto, l'abbiamo dovuto preparare direttamente pel confronto.

Perciò abbiamo scaldato 1 peso molecolare di acido glutarico con un leggero eccesso di cloruro acetilico, indi distillato l'eccesso di cloruro nel vuoto a bagno maria; il residuo, sciolto in benzolo, venne aggiunto di un leggero eccesso di anilina e riscaldato sino a soluzione completa. Col raffreddamento la massa cristallizzò e dopo filtrazione, venne trattata con leggero eccesso di soluzione diluita di carbonato sodico e la soluzione alcalina agitata con etere. La soluzione alcalina separata dall'etere, si decompone con acido cloridrico ed il precipitato ottenuto cristallizzato dall'alcool acquoso.

L'acido aniloglutarico cristallizza in piccoli aghetti bianchi, insolubili nell'acqua e fusibili a 126°-127°.

L'analisi ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,1026 di sostanza secca nel vuoto su acido solforico dettero cm^3 6 di azoto a 24° e 754 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_3H_6\begin{cases}CO\,.\,NHC^6H^5\\COOH\end{cases}$
N %	6,50	6,76

Abbiamo quindi ripetuto la preparazione dell'anilo-derivato colla piccola quantità di acido glutarico avuta dal sale di rame.

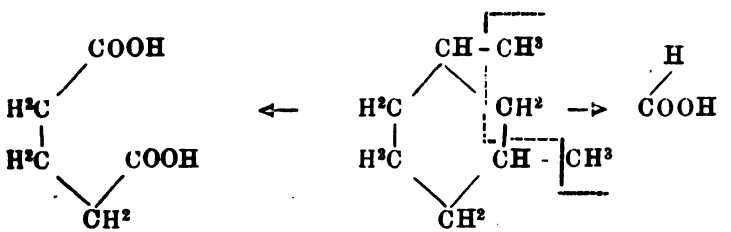
constatammo gli stessi caratteri. Cristallizza anche in aghetti anchi, che fondono a 127°.

Nessun dubbio quindi che l'acido ottenuto sia veramente il utarico.

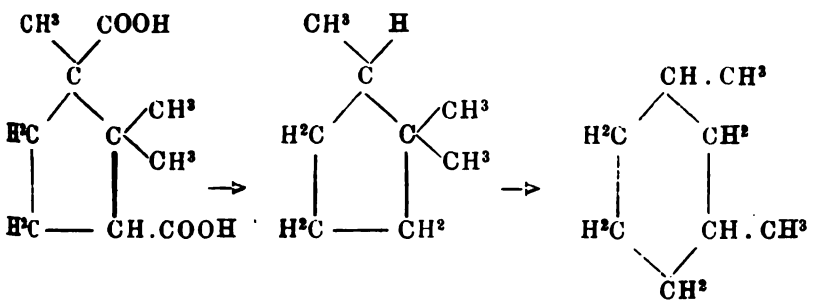
La parte oleosa assorbita dalla mattonella porosa venne estratta n etere, ma da essa non si potè separare nulla di definito.

Per l'esame degli acidi volatili che si trovano in soluzione ll'acqua distillata, si saturarono esattamente con soda, si tirano a secco a bagno maria ed il residuo secco si trattò con alcool soluto. La soluzione alcoolica filtrata lasciò all'evaporazione una iscela di sali sodici, nella quale si riconobbe qualitativamente presenza di grandi quantità di acetato e di piccole quantità di rmiato sodico alle loro reazioni caratteristiche.

L'ossidazione nitrica dell'idrocarburo C_8H_{16} dall'acido canforico, i quindi dato luogo alla formazione di piccole quantità di acido utarico e formico, formazione che conferma che l'idrocarburo sidato è 1.3.dimetilcicloesano:



Il meccanismo mediante il quale il ciclopentano, che si formerà in prima fase di riduzione dell'acido canforico, si trasforma in cicloesano, lo possiamo rappresentare coi seguenti schemi:



Ed abbiamo in questo caso una reazione inversa a quella operata dal Kijner, dal Markownikoff e dallo Zelinsky.

Roma, Istituto chimico-farmaceutico dell'Università, luglio 1904.

Nuove reazioni del nitrossile (biossiammoniaca).

Nota di A. ANGELI e F. ANGELICO.

(Giunta il 10 agosto 1904).

Col nome di nitrossile noi abbiamo indicato il residuo:

NOH

che rappresenta uno dei prodotti che si formano nella « scissi alcalina » di alcuni derivati inorganici dell'idrossilammina, co tuiti in modo analogo all'acido nitroidrossilamminico:

NOH
||
NOOH

Riguardo alla struttura del nitrossile diremo che, a prima sta, alcune reazioni conducono ad attribuirgli la forma:

>NOH

nella quale l'azoto figurerebbe come monovalente; ma lo studi altre trasformazioni ed un più attento esame dei fatti rend molto più probabile, come già a suo tempo ponemmo in rili che esso sia da considerarsi come la *biossiammoniaca* (acido fosforoso dalla serie dell'azoto):

$NH(OH)_2$

ovvero come la corrispondente anidride:

$NH(OH)_2 = ONH - H^2O$.

Tale supposizione viene anche avvalorata dal fatto che o dando l'idrossilammina con acido di Caro, si ottiene un liq che si comporta come le sostanze che cedono il nitrossile [1]:

$NH_2OH \longrightarrow NH(OH)_2 \longrightarrow HNO$.

Non è improbabile che la biossiammoniaca perda subito molecola di acqua, giacchè come si verifica per la maggior p

(1) Rendiconti Acc. Lincei, 1901, Vol. X, 2° semestre pag. 303.

dei composti del carbonio, finora non sono note sostanze nelle quali due ossidrili sieno uniti allo stesso atomo di azoto.

Secondo questo modo di vedere la biossiammoniaca (nitrosile) rappresenterebbe un termine dei successivi prodotti di ossidazione dell'ammoniaca:

NH_3	ammoniaca
$NH_2(OH)$	idrossilammina
$NH(OH)_2$	biossiammoniaca
$N(OH)_3$	acido nitroso

dove, per rendere l'analogia più appariscente, l'acido nitroso è rappresentato sotto forma di idrato.

Dei due termini estremi, l'ammoniaca (naturalmente sotto forma di idrato) è una base debole ($K = 0{,}0023$) e l'acido nitroso è un acido del pari debole ($K = 0{,}045$). La costante di affinità dell'idrossilammina non è stata ancora determinata, ma senza dubbio si tratta di una base debolissima, giacchè non dà sali stabili che con gli acidi energici ed anche questi sali sono idrolizzati in soluzione acquosa. La biossiammoniaca, intermedia all'idrossilammina ed all'acido nitroso, dovrebbe avere i caratteri di una sostanza quasi neutra o tutto al più di un acido debolissimo.

Queste sostanze, nel loro comportamento, presentano naturalmente delle differenze; ma presentano anche delle analogie, le quali sono maggiori fra due termini consecutivi, mentre le differenze si fanno più spiccate nei termini estremi (ammoniaca ed acido nitroso).

Notevole p. e. è l'analogia di comportamento fra *ammoniaca* ed *idrossilammina*, giacchè entrambe reagiscono col gruppo carbonilico, cianico, nitrico, con i composti a doppi legami, ecc.

La *biossiammoniaca* ha un comportamento che ricorda quello dell'idrossilammina ed anche quello dell'*acido nitroso*. Infatti la biossiammoniaca reagisce p. e. sopra le aldeidi per dare acidi idrossammici:

$$R.COH + NH(OH)_2 \rightarrow R.C(OH):NOH,$$

nello stesso modo che l'idrossilammina fornisce le ossime:

$$R.COH + NH_2(OH) \rightarrow R.CH:NOH$$

Biossiammoniaca ed idrossilammina reagiscono entrambe sui veri nitrosoderivati per dare rispettivamente nitrosoidrossilammine e diazocomposti. L'idrossilammina, come si è detto, si addiziona ai doppi legami per dare idrossilammine sostituite (Harries) e da alcune osservazioni fatte in questo Laboratorio, risulta molto probabile che anche la biossiammoniaca possa fare altrettanto, in questo caso con formazione di ossime. L'acido nitroso come è noto, reagisce del pari sui composti a doppi legami, sebbene in questo caso si ottengano per lo più sostanze un poco più complesse, ma che stanno in rapporto semplice con i prodotti da cui si è partiti.

Facendo reagire l'idrossilammina sopra composti p. e. della forma:

$$-CO.CH_2.CO-$$

allora sono i carbonili che prendono parte e si formano ossime ovvero anidridi delle stesse (isossazoli); invece le stesse sostanze, per azione dell'acido nitroso, forniscono isonitrosoderivati, giacchè in questo caso il solo gruppo metilenico prende parte alla reazione:

$$-CO-CH_2-CO- + ONOH \rightarrow -CO.C(NOH).CO-$$

Ora, secondo alcune esperienze che noi abbiamo ultimamente eseguite, sembra che anche in questo caso la biossiammoniaca si comporti in modo analogo all'acido nitroso: vale a dire il gruppo metilenico reagisce in questo senso:

$$-CO.CH_2.CO- + (OH)_2.NH \rightarrow -CO.C(NH).CO-$$

Sopra questa trasformazione ritorneremo quanto prima.

Ammoniaca ed idrossilammina non reagiscono sopra le ammine secondarie; invece l'acido nitroso le trasforma, come è noto, nelle nitrosoammine:

$$\begin{matrix}R'\\R\end{matrix}\!>\!NH + ON.OH = \begin{matrix}R'\\R\end{matrix}\!>\!N.NO + H_2O$$

e le stesse ammine secondarie forniscono per azione del nitrossile come a suo tempo abbiamo dimostrato [1] dei composti che con-

[1] Rendiconti Accad. Lincei, 1900, Vol. X, 2° semestre, pag. 303.

engono un atomo di ossigeno in meno delle corrispondenti nitrosoammine, i tetrazoni: evidentemente la reazione procede nello stesso modo:

$$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>NH + NH(OH)_2 = \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>N\,.\,NH(OH) + H_2O\,,$$

con la differenza che questo termine intermedio può a sua volta perdere una molecola di acqua e il residuo si polimerizza per dare i tetrazoni:

$$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>N\,.\,NH(OH) \rightarrow \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>N\,.\,N< \rightarrow \left(\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>N\,.\,N<\right)_2,$$

identici a quelli che si preparano, secondo il metodo di E. Fischer, per ossidazione delle idrazine.

In questo schema noi abbiamo indicato due residui qualunque, ed un caso particolare interessante lo abbiamo studiato ultimamente sopra le ammine in cui uno dei due residui R è rappresentato dall'ossidrile:

$$\begin{matrix} R' \\ (OH) \end{matrix}\!\!>NH.$$

Queste sostanze non sono altro che idrossilammine monosostituite, e con acido nitroso forniscono le corrispondenti nitrosoammine:

$$\begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}\!\!>NH + HO\,.\,NO = \begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}\!\!>N\,.\,NO + H_2O\,.$$

Come esempio noi abbiamo scelta la fenilidrossilammina, come la più accessibile. Rispetto alla biossiammoniaca si comporta in modo analogo alle ammine secondarie: la sola differenza in questo caso risiede nel fatto che l'ossidrile unito all'azoto imprime al prodotto intermedio un carattere speciale, l'eliminazione di acqua può compiersi in altro modo ed invece di ottenere il corrispondente tetrazone si arriva a composti diazoici:

$$\begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}\!\!>NH + NH(OH)_2 = \begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}\!\!>N\,.\,NH(OH) + H_2O\,,$$

da cui per eliminazione di una molecola di acqua fra un atomo di idrogeno ed uno dei due ossidrili:

$$\begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}\!\!>N\,.\,NH(OH) \;=\; \begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}\!\!>N \equiv N + H_2O,$$

ovvero:

$$\begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}\!\!>N\,NH(OH) \;=\; R\,.\,N : N(OH) + H_2O.$$

Invece d'isolare l'idrato del diazocomposto, noi abbiamo pre rito giovarci di un artificio che in altri casi è stato impiegat con successo da Eugenio Bamberger [1]: operammo in presenza d una sostanza capace di fissare il composto diazoico ed abbiam data la preferenza all'α-naftolo, il quale con i sali del diazoben zolo forma, come è noto, con tutta facilità il caratteristico benzo lazo-α-naftolo:

$$C_6H_5\,.\,N : N\,.\,\dot{C}_{10}H_6(OH)\,.$$

La soluzione alcolica, e raffreddata con ghiaccio, di quantit equimolecolari di fenilidrossilammina, acido benzolsolfoidrossam mico ed α-naftolo, venne resa alcalina con idrato sodico, aggiun gendo se è necessario poca acqua in modo che tutto rimanga i soluzione. Siccome la fenilidrossilammina, in presenza di alcal assorbisce con grande rapidità l'ossigeno dell'aria, abbiamo sempr operato in ambiente di idrogeno oppure di gas illuminante: du rante la reazione si nota un lieve sviluppo gassoso e quindi recipiente venne chiuso con un tappo di gomma attraversato d un tubo di vetro che pesca nel mercurio. Dopo pochi istanti liquido, dapprima giallognolo, assume una colorazione rosso-brun che va sempre più aumentando di intensità. Allo scopo di escl dere che la materia colorante possa formarsi anche in seguito a altre reazioni, noi abbiamo trattato nello stesso modo, con alco ed alcali, le sostanze che ponemmo a reagire, ma prendendo due a due:

(1) fenilidrossilammina
(2) acido benzolsolfoidrossammico
(3) α-naftolo.

In nessuno dei tre casi, provenienti dalle tre combinazion potemmo constatare la formazione del color rosso.

Nel domani il contenuto del pallone venne fortemente dilui

[1] Berliner Berichte, XXVIII, 1218; XXXVII, 629.

con acqua, la quale determina la separazione di un olio pesante, e dopo qualche ora si filtra il liquido per carta bagnata. Si fa passare allora una corrente rapida di anidride carbonica e la sostanza solida che si separa viene raccolta sopra un filtro alla pompa, lavata con acqua e successivamente con poco alcool. In tal modo si ottiene una sostanza di colore rosso-bruno, che purificata dal benzolo bollente si presenta in cristalli dai riflessi metallici verdi che fondono a 206°.

Gr. 0,0953 di sostanza diedero cc. 9,3 di azoto a 22° e 751 mm. (corr.).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O$
N	11,20	11,29

Si scioglie negli alcali con colorazione rossa ed è perfettamente identico col benzolazo-α-naftolo

$$C_6H_5 . N : N . C_{10}H_6(OH)$$

che preparammo espressamente per il confronto anche col solito metodo. Come era facile a prevedere, assieme a questa sostanza se ne formano anche altre che noi abbiamo senz'altro trascurate giacchè per noi presentavano un interesse del tutto secondario.

Questo nuovo modo di formazione dei composti diazoici presenta un interesse speciale e probabilmente rappresenta anche l'ultimo che la teoria fa prevedere.

Riunendo le reazioni che conducono ai composti diazoici, si ottiene la seguente serie:

$C_6H_5.NH_2$	$+NOOH$	$= C_6H_5.N_2(OH)$	$+H_2O$	(Griess)
$C_6H_5.NH.OH$	$+NOH$	= »	»	(Angeli e Angelico)
$C_6H_5.NO$	$+NH_2.OH$	= »	»	(Bamberger)
$C_6H_5.NO_2$	$+NH_3$	= »	»	(Bamberger)

I termini della prima colonna rappresentano i successivi prodotti di ossidazione dell'anilina; quelli della seconda i prodotti di riduzione dell'acido nitroso: la loro somma è sempre costante. Altri metodi di formazione dei composti diazoici non si possono immaginare; e se anche un giorno si riuscisse p. e. a preparare

un nuovo prodotto di ossidazione dell'anilina, ciò che è assai problematico, resterebbe sempre a scoprire anche il corrispondente termine di riduzione dell'acido nitroso, tale che soddisfaccia alla condizione sopra enunciata.

Gli altri metodi che in casi speciali vengono seguiti nella preparazione di taluni composti diazoici, rientrano nella cerchia di quelli descritti ed appartengono quasi tutti, per quanto artificiosi si presentino, a quello che Griess scoperse per il primo.

Diremo inoltre che nello stesso modo ora si può chiarire anche la formazione dell'acido iponitroso. In questo caso basta porre

$$R = R' = (OH).$$

Allora anche la biossiammoniaca si presenta come una base secondaria:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!> NH$$

da cui in una prima fase si formerà il prodotto intermedio

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!> N \,.\, NH(OH),$$

il quale perdendo una molecola di acqua darà origine all'acido iponitroso:

$$(HO)N : N(OH).$$

Hantzsch ammette che l'acido iponitroso sia stereoisomero della nitrammide. Tale ipotesi, non giustificata da nessun fatto, è inverosimile giacchè la nitrammide è senza dubbio un derivato dell'acido nitrico e come tale contiene i due atomi di ossigeno uniti ad uno stesso atomo di azoto.

Alle reazioni accennate, che conducono ai composti diazoici, corrisponde un altro gruppo di reazioni per mezzo delle quali si ottengono sostanze che contengono un atomo di ossigeno in più dei primi, le *nitrosoidrossilammine*, cui fu più volte accennato.

$$C_6H_5.NH_2 + NO_3H = C_6H_5N_2O_2H + H_2O$$
$$C_6H_5.NH(OH) + NO_2H = \quad » \quad » \text{ (Bamberger)}$$
$$C_6H_5.NO + NH(OH)_2 = \quad » \quad » \text{ (Angeli e Angelico)}$$
$$C_6H_5.NO_2 + NH_2(OH) = \quad » \quad » \text{ (Angeli)}$$

Bisogna però subito notare che la prima non è stata ancora realizzata e che sarà difficile il poterla effettuare per più ragioni. Infatti nelle nitrosoidrossilammine i due atomi di ossigeno sono uniti a due diversi atomi di azoto, come lo dimostrano le sintesi sopra descritte ed anche il fatto che la stessa nitrosofenilidrossilammina si può altresì preparare per azione del biossido di azoto sopra il bromuro di magnesiofenile. Nell'azione dell'acido nitrico sopra l'anilina, nelle ordinarie condizioni avviene salificazione e nulla più, si ottiene cioè nitrato di anilina; e si rende la reazione più energica con l'operare a temperatura più elevata oppure impiegando acido in eccesso e concentrato, nel caso più favorevole si otterranno isomeri, le orto e paranitroanilina; ora il fatto di ottenere queste sostanze dimostra in modo non dubbio che in tali condizioni, in una prima fase, si forma un altro isomero, il cosidetto acido diazobenzolico (o la tautomera fenilnitrammina), scoperta da E. Bamberger, il quale subito si trasforma nelle prime:

$$\underset{\text{Acido diazobenzolico}}{C_6H_5 . NH . NO_2} = \underset{\text{Nitroaniline}}{C_6H_4(NO_2)(NH_2)}$$

E se anche fosse possibile trovare le condizioni per isolare questo termine intermedio, non si sarebbe ancora raggiunto lo scopo, giacchè esso è isomero e non identico con la nitrosofenilidrossilammina.

La fenilnitrammina è un derivato dell'acido nitrico e perciò nella sua molecola, a differenza della prima, con tutta probabilità i due atomi di ossigeno sono uniti direttamente ad uno stesso atomo di azoto.

Piccole quantità di fenilnitrammina si possono ottenere facendo agire l'anidride nitrica sopra una soluzione fortemente raffreddata di anilina nell'etere assoluto.

Palermo, giugno 1904.

Sul punto critico di soluzioni saline diluite.

Nota preliminare di LEONE LEVI-BIANCHINI.

(*Giunta il 12 agosto 1904*).

I fenomeni critici presentati in sistemi costituiti di un solvente volatile che scioglie una sostanza solida a debole tensione di vapore furono oggetto di studio recente da parte di Centnerszwer e Smits. Già Hannay e Hogarth (1) avevano riscontrato che oltre il punto critico, l'alcool etilico, l'etere ed altri liquidi organici potevano ritenere in soluzione sali non volatili; gli autori però non avevano effettuato che ricerche quasi esclusivamente qualitative sul fenomeno, facendone rilevare l'importanza per il concetto di continuità dello stato liquido col gassoso. Più tardi la teoria di Van der Waals estesa al caso di miscele binarie aprì il campo a più vaste ricerche (2).

Però dopo Hannay e Hogart solo B. Wood (3) riprese in esame le soluzioni di sali inorganici ed incidentalmente e senza far misure. A Centnerszwer si deve la maggior luce che si va facendo in questo campo: egli studiò (4) le temperature critiche di soluzioni diluite di sostanze organiche in NH^3 ed SO^2 liquide giungendo, mediante una serie di ricerche eleganti e complete, a risultati notevoli, cioè a stabilire come esista — almeno nei casi più semplici di sostanze pochissimo volatili (urea, antracene, fenantrene...) stabili e non suscettibili di combinarsi col solvente — una proporzionalità fra la concentrazione e l'innalzamento della temperatura critica del solvente con una regola analoga a quella di Raoult. Riscontrò poi nel fenomeno critico molte particolarità tra cui l'enorme influenza del grado di riempimento (densità del sistema nell'intorno critico) sulle temperature osservate e stabilì esattamente il concetto di punto critico di soluzioni, partendo dalla definizione di fase critica di Willard Gibbs.

Smits (5) e poi Centnerszwer e Teletow (6) studiarono la curva

(1) Procedings of the Royal Soc., 29, 324, 30, 184 (1880). Cfr. Jahresberichte del 1879 e 1880.

(2) Zeitsch. f. phys. Chemie, 5, 133, 1890. Cfr. poi i lavori di Kuenen e di Caubet, ibid. 40, 265, 1902, per non citare che i più cospicui.

(3) Zeitsch. f. phys. Chemie, 19, 694.

(4) Ueber kritische Temperaturen der Losungen. Zeitschr. f. phys. Chemie, 46, 427, 501, 1903.

(5) Die Loslichkeitkurve in der kritischen Gegend. Zeitschr. f. Elektrochemie, IX, 663, 1903.

(6) Ibid., IX, 799, 1903.

di solubilità nell'intorno del punto critico l'uno per soluzioni eteree di antrachinone, gli altri per le soluzioni già esaminate nel precedente lavoro di Centnerszwer, applicando la legge delle fasi e la teoria di Van der Waals nell'elegante forma datale da Roozeboom.

Per consiglio del prof. Nasini, io ho iniziato una serie di esperienze per riprendere in esame le soluzioni saline riguardo i fenomeni critici, partendo dalla considerazione che in esse (almeno in quelle osservate) il corpo disciolto ha una tensione di vapore realmente trascurabile e che la ionizzazione, dimostrata praticamente nulla da Walden e Centnerszwer [1] alla temperatura critica, non disturba il fenomeno.

Feci ricerche preliminari su soluzioni diluite in alcool metilico di cloruro, bromuro, ioduro di litio trovando che — almeno in limiti ristretti di concentrazione — si ha omogeneità perfetta alla temperatura critica ed oltre; che la temperatura critica viene innalzata rilevantemente e proporzionalmente alla concentrazione, paragonando però tubicini in cui il menisco scomparisse nella medesima posizione (in mezzo). Fatti analoghi osservai per i bromuri e ioduri di sodio e potassio, sebbene per i bromuri la solubilità sia molto limitata. Con cloruro di sodio e di potassio si ha abolizione della solubilità a temperatura inferiore alla critica del solvente, egualmente si comporta il cloruro di stronzio. I cloruri di bario e calcio sembrano subire alterazioni e presentano fenomeni complessi che ricordano quelli della « condensazione retrograda » di miscele liquide. Scomposizioni subiscono pure i cloruri di zinco, di cadmio, di ferro ed il solfocianato potassico, che com'è noto, posseggono attitudini a provocare reazioni in vario senso sulle sostanze organiche.

Riguardo al cloruro di cobalto che Hannay e Hogarth sostennero — per soluzioni in alcool etilico — rimaner disciolto nel vapore compresso oltre la temperatura critica, osservai che ciò avviene realmente anche in alcool metilico, però si ha una graduale scomposizione del $CoCl^2$ con formazione di un deposito bianco, insolubile: facendo ripetute esperienze con lo stesso tubicino si vede un quasi completo scolorarsi della soluzione cobaltica ed un contemporaneo diminuire della temperatura critica fino ad avvicinarsi

[1] Zeitschr. f. physik Chemie, 39, pag. 555, 1902.

a quella del solvente puro. In ogni modo quest'esperienza è assai dimostrativa pel fenomeno: prima della temperatura critica, il vapore sovrastante alla soluzione azzurra è incoloro e al punto critico tutto il contenuto del tubo è omogeneo ed azzurro.

Scomposizioni subiscono pure il cloruro e solfato di rame ed il cloruro di nikel già al disotto della temperatura critica.

Esaminai anche soluzioni acetoniche di $CuCl^2$, $CoCl^2$, HgJ^2, ed altri sali, ma con poco successo, riscontrando scomposizioni o abolizione della solubilità.

Da alcune esperienze eseguite sembra che la pressione critica delle soluzioni saline sia superiore a quella del solvente puro ed aumenti con la concentrazione; ed era da prevedersi. I punti critici di miscele omogenee sono valori assoluti che dipendono solo dalla natura delle sostanze e dalla composizione della miscela, Ostwald [1] li chiama « punti critici assoluti o di ordine nullo » perchè non possiedono nessun grado di libertà. Ciò significa che se alla temperatura critica vera (quella che Centnerszwer [2] fa corrispondere al « grado critico di riempimento ») corrisponde un valore determinato della densità (critica), rimanendo fisse queste circostanze, fisso deve essere il valore della pressione e a variazioni della temperatura critica con la concentrazione, devono corrispondere variazioni fisse della densità e della pressione con la concentrazione; ed è probabile, per le relazioni che legano le variabili, che determinano le equazioni dello stato critico, che la variazione della pressione sia sottoposta a una legge analoga alle variazioni della temperatura critica.

Avendo dovuto completamente modificare il metodo d'esperienza in causa alla complessità dei fenomeni osservata, e dovendo superare non poche difficoltà sperimentali come il riempimento dei tubi con la soluzione, lasciando invariata la concentrazione, avendo dovuto modificare il bagno riscaldante ed il dispositivo per agitare i tubi, mi riprometto di pubblicare al più presto dati numerici positivi riguardanti la temperatura e la pressione critica di soluzioni saline diluite, estendendo le osservazioni a varii solventi e studiando alcune scomposizioni operate dai sali in quelle condizioni.

(1) Lehrb. der Allgem. Chemie, II, 2, pag. 671, II ediz. 1899.
(2) Memoria citata, pag. 485 e seg.

Padova, Istituto di Chimica generale della Università, Giugno 1904.

Sull'acido platinico (esa-ossi-platinico)

Nota di I. BELLUCCI

È noto come dopo le ricerche di Iörgensen [1], di Kohlrausch [2], di Wagner [3], di Hittorf e Salkowski [4] e di Miolati [5] sia stato provato nel modo più ampio che il cloruro platinico $PtCl^4$ può combinarsi con due molecole di acqua, per formare l'acido bibasico:

$$[PtCl^4(OH)^2]H^2$$

in modo perfettamente simile a come, combinandosi con due molecole di acido cloridrico, forma il comune acido cloroplatinico

$$[PtCl^6]H^2$$

dal quale il primo differisce, come vedesi, perchè ha sostituiti due atomi di cloro con due ossidrili.

In modo del tutto analogo al tetracloruro di platino è stato dimostrato che si comportano il tetrabromuro $PtBr^4$ [6] ed il tetraioduro PtI^4 [7], i quali rispettivamente, combinandosi con due molecole di acqua, danno origine agli acidi:

$$[PtBr^4(OH)^2]H^2 \quad , \quad [PtI^4(OH)^2]H^2$$

Il Miolati (loc. cit.) basandosi sull'accennato comportamento del cloruro platinico di fronte all'acqua ed in parte sull'esistenza sconnessa di alcuni composti clorurati del platino, di costituzione incerta e male interpretata, intuì ed ammise come probabile l'esistenza di una serie di acidi che partendo dall'acido esacloroplatinico $[PtCl^6]H^2$ giungesse sino al platinico $[Pt(OH)^6]H^2$ per graduale sostituzione degli atomi di cloro del primo con altrettanti ossidrili, serie che qui trovasi rappresentata:

$$[PtCl^6]H^2 \; ; \; [PtCl^5(OH)]H^2 \; ; \; [PtCl^4(OH)^2]H^2 \; ; \; [PtCl^3(OH)^3]H^2 \; ;$$
$$[PtCl^2(OH)^4]H^2 \; ; \; [PtCl(OH)^5]H^2 \; ; \; [Pt(OH)^6]H^2.$$

(1) Journ. prakt. Chemie [2] *16*, 345, 1877.
(2) Wied. Annal., *63*, 423, 1897.
(3) Zeitschr. phys. Chemie. *28*, 66, 1899,
(4) Zeitschr. phys. Chemie, *28*, 546, 1899.
(5) Zeitschr. anorg. Chemie, *22*, 445, 1900.
(6) Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie, *26*, 222, 1901.
(7) Bellucci, Gazz. chim. ital., *33*, 147, 1903.

Da allora ad oggi tale serie di acidi si è andata man mano completando e si è riusciti a dimostrare sperimentalmente l'esistenza di quasi tutti i termini previsti.

Lasciando in disparte l'acido esacloroplatinico, noto da così gran tempo (1), all'identificazione sovra citata dell'acido tetracloroplatinico $[PtCl^4(OH)^2]H^2$, seguì quella del pentacloroplatinico $[PtCl^5(OH)]H^2$ (2) poi quella del monocloroplatinico $[PtCl(OH)^5]H^2$ (3) e successivamente quella del bicloroplatinico $[PtCl^2(OH)^4]H^2$ (4). A completare sperimentalmente questa serie di acidi non mancavano quindi che l'acido tricloroplatinico $[PtCl^3(OH)^3]H^2$ e l'ultimo termine, l'acido platinico $[Pt(OH)^6]H^2$.

Nello intendimento di portare ancora un nuovo contributo al completamento di questa serie di acidi, ho creduto opportuno rivolgere la mia attenzione ad uno dei due termini ancora sconosciuti e precisamente all'acido esa-ossi-platinico $[Pt(OH)^6]H^2$, trovandosi questo in molto stretto rapporto, specie per il modo di genesi con il termine immediatamente superiore della serie, vale a dire con l'acido monocloroplatinico $[PtCl(OH)^5]H^2$ da me recentemente identificato (loc. cit.). Ed ho rivolto la mia attenzione a questo ultimo termine non più clorurato anche con la speranza di portare un po' di luce nel campo dei platinati intorno a cui sino ad oggi non esistono che notizie ben rare ed incerte. Prendendo in esame l'idrato $PtO^2, 4H^2O$ ho potuto dimostrare che ad esso spetta la costituzione dell'acido bibasico $[Pt(OH)^6]H^2$

$$PtO^2, 4H^2O = [Pt(OH)^6]H^2$$

cioè esso rappresenta l'ultimo termine non più clorurato della serie sovra riportata di acidi cloroplatinici

Nella presente nota riferisco i risultati delle ricerche da me eseguite in proposito facendo precedere alla parte sperimentale un breve riassunto delle poche conoscenze che fino ad oggi si hanno intorno ai platinati.

(1) Weber, Pogg. Ann., *131*, 441, 1867.
(2) Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie, *26*, 209, 1901.
(3) Bellucci, Gazz. chim. ital., *33*, 134, 1903.
(4) Miolati e Pendini, Zeitschr. anorg. Chemie, *33*, 254, 1903.

Parte storica.

Platinati. I. W. Döbereiner [1] mescolando una soluzione di acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ con eccesso di carbonato sodico ed esponendo il miscuglio alla luce solare diretta ottenne un precipitato giallo-cromo che egli trovò contenere il 0,5-1 % di cloro; lo considerò come un platinato di sodio $Na^2O, 3PtO^2$.

Fr. Weiss e Fr. Döbereiner [2] ripresero poco dopo lo studio di questo platinato sodico; trovarono che non conteneva cloro ma soltanto ossido di platino, soda ed acqua. Ne stabilirono la formula $Na^2O, 3PtO^2, 6H^2O$.

Topsöe [3] scaldando all'ebollizione una soluzione di acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ con forte eccesso di acqua di barite ottenne il platinato $PtO^3Ba, 4H^2O$.

Conviene qui notare che numerosi chimici [4] da Berzelius in poi si sono occupati dell'azione del calore o della luce solare diretta sovra miscugli di acido cloroplatinico con eccesso di acqua di calce o di barite, giungendo tutti a risultati molto sconcordanti. In una mia nota precedente [5] riprendendo in esame l'azione dell'acque alcalino-terrose sovra l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$, sotto l'influenza della luce solare diretta, sono riuscito a dimostrare che in tali condizioni non si ottengono mai platinati, ma si giunge sempre a prodotti clorurati e più precisamente ai sali dell'acido monocloroplatinico $[PtCl(OH)^5]H^2$, il penultimo termine della serie di acidi ossidrilati, sovra riportata. Ond'è che l'esistenza di questo platinato di bario ottenuto da Topsöe va senza dubbio esclusa.

È da ricordarsi infine a proposito dei platinati che G. Rousseau [6] ha ottenuto dei platinati cristallizzati (di Ba, di Na) scaldando per qualche ora a 1100°, in crogiuolo di platino, un miscu-

(1) Pogg. Ann., *28*, 181, 1833.
(2) Annalen der Pharmacie, *14*, 18, 1835.
(3) Berichte, *3*, 462, 1870.
(4) Berzelius, Ann. de chimie et physiq. [1] *87*, 126, 1813.
Herschel, Annalen der Pharmacie, *3*, 337, 1832.
I. W. Döbereiner, Annalen der Pharmacie, *14*, 18, 1835.
Fr. Döbereiner, Annalen der Pharmacie *14*, 252, 1835.
Iohansen, Annalen der Pharmacie, *155*, 204, 1870.
Topsöe, Berichte, *3*, 462, 1870.
(5) Gazz. chim. ital., *33*, 134, 1903.
(6) Compt. Rendus, *109*, 144, 1899.

glio a p. e. di cloruro o bromuro di bario, di barite e di cloruro platinico. A seconda delle condizioni di alcalinità ha ottenuto i seg. sali: PtO^2, BaO e $2PtO^2$, 3BaO.

Ben poche sono, come vedesi, le conoscenze che si hanno oggidì intorno ai platinati, poichè di sali ottenuti per via umida, dei quali unicamente intendo occuparmi non rimane, con certezza molto relativa, che il platinato Na^2O, $3PtO^2$. $6H^2O$, trovato da Weiss e Fr. Döbereiner; formula questa che si rinviene a tutt'oggi a rappresentare l'unico tipo di platinato che finora si conosca ottenuto per via umida.

PARTE SPERIMENTALE.

Io ho ripreparato l'idrato PtO^2, $4H^2O$, secondo il metodo indicato da Fremy, vale a dire riscaldando lungamente all'ebollizione una data quantità di acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ con una soluzione al 10 % di idrato sodico, in eccesso. La soluzione platinica passa in tal modo da un colore giallo rosso ad un colore giallo d'oro.

La soluzione del platinato così ottenuta si diluisce con acqua e si neutralizza a temperatura ordinaria con acido acetico diluito; si ha in tal modo un precipitato bianco, leggermente giallognolo, che va al fondo del recipiente. Si lava per decantazione questo precipitato; però con il ripetersi di tali lavaggi esso stenta moltissimo a deporsi, nè può raccogliersi su filtro perchè passa attraverso la carta anche più compatta. Per separarlo dal liquido sono perciò ricorso all'impiego di una potente centrifuga elettrica; così il precipitato si raccoglie molto bene in fondo ai tubi ed il liquido può decantarsi con tutta facilità.

Il precipitato dopo essere stato centrifugato veniva poi tolto dal fondo del tubo ed agitato lungamente sempre con nuova quantità di acqua alla temperatura ordinaria e quindi di nuovo centrifugato. Tale operazione venne ripetuta parecchie volte; dopo di che il precipitato venne steso su mattonella porosa e lasciato essicare all'aria. In tal modo si rapprende in piccole masse compatte, giallastre, fragili, insolubili in acqua. È completamente esente di cloruri, e contiene soltanto piccole quantità di alcali.

Le analisi fatte su tale idrato comprovano che ad esso spetta

realmente la formula $PtO^2 . 4H^2O$. Per analizzare la sostanza, essicata all'aria, ne venne calcinato un dato peso in corrente di aria secca, raccogliendo e pesando l'acqua svoltasi, in tubi a cloruro di calcio. Si pesava poi il residuo di platino sia prima che dopo aver asportato con acqua acidulata con ac. solforico le piccole impurezze di carbonato sodico. Ecco i risultati analitici ottenuti:

I. Sost. gr. 0,5328, gr. 0,3545 Pt, gr. 0,3490 Pt (dopo lavaggio con H^2SO^4), (gr. 0,0024 Na^2O = 0,45 %).

II. Sost. gr. 0,5966, gr. 0,3992 Pt, gr. 0,3914 Pt (id. id.), gr. 0,1404 H^2O, (gr. 0,0034 Na^2O = 0,57 %).

Riferendosi a 100 p. di sostanza, si ha:

	Trovato		Calcolato per $PtO^2 , 4H^2O$
	I	II	
Pt	65,49	65,61	65,20
H^2O	—	23,52	24,12

Le due analisi vennero eseguite su prodotti di diverse preparazioni. E' quasi impossibile togliere completamente, anche con unghi e numerosi lavaggi, tutto l'alcali all'idrato $PtO^2 , 4H^2O$, e non sono mai riuscito ad ottenere questo idrato esente completamente di alcali.

Come ha trovato anche Lothar Wöhler [1], in un recente bellissimo studio sugli ossidi ed idrati del platino, l'idrato $PtO^2 , 4H^2O$ mantenuto per breve tempo alla temp. di 100° sembra perdere soltanto due molecole di H^2O e ridursi a $PtO^2 , 2H^2O$: però per più lungo essicamento a 100° la disidratazione prosegue oltre, e coll'allontanarsi dell'acqua l'idrato $PtO^2 , 4H^2O$ assume un colorito sempre più bruno scuro fino a diventar nero. Wöhler (loc. cit.) asserisce che per molto prolungato riscaldamento a 100° o poco al disopra di 100°, si giunge all'idrato PtO^3H^2 e che è impossibile allontanare completamente quest'ultima molecola di acqua anche riscaldando l'idrato PtO^3H^2 per 24 ore alla temp. di 410°-445°, temperatura alla quale già incomincia notevolmente la decomposizione del PtO^2 con relativa perdita di ossigeno. Non si riesce cioè

[1] Zeitschr. Anorg. Chemie, *40*, 436, 1904.

ad allontanare totalmente l'acqua se non con completa decomposi-
zione del biossido in platino ed ossigeno.

Con il progressivo disidratarsi l'idrato $PtO^2, 4H^2O$ perde la su
solubilità sia negli acidi che nelle soluzioni alcaline. Le mie ri-
cerche in proposito non hanno potuto che confermare le accu-
tissime indagini del Wöhler.

I. L'idrato $PtO^2, 4H^2O$ in specie se preparato di recente e
ancora umido si scioglie alla temperatura ordinaria con gran
facilità nelle soluzioni acquose degli idrati di sodio e di potassio, c
lorandole in giallo. Evaporando lentamente queste soluzioni s
b. m., in capsule di platino o d'argento e poi abbandonandole n
vuoto su ac. solforico si ottengono dei cristalli di un color giall
oro tanto più netti quanto più è alcalina la soluzione donde pren-
dono origine. Se l'evaporazione si fa rapidamente si ottiene sol
un deposito finemente cristallino, quasi polveroso, giallognolo:
onde è che per ottenere cristalli, sian pur piccoli, ma netti, è ne-
cessario ripetere parecchi tentativi. Il sale di potassio ha tendenza
molto maggiore a dare cristalli netti di quello che il sale di sodio.

Tanto il sale di sodio che di potassio sono solubili in acqua
e vi si sciolgono con colorazione gialla, comunicando all'acqua una
forte reazione alcalina; sono insolubili in alcool etilico. Si purifi-
cavano, spremendoli alla pompa, agitandoli due o tre volte sempre
con nuove e piccole quantità di acqua (onde asportare i carbonati
alcalini) e quindi con alcool etilico fino a che questo perdeva la
reazione alcalina. Si ottengono così allo stato di grande purezza.

Le analisi eseguite sui due sali seccati prima su cloruro di
calcio e poi alla temp. di 100°, portano a considerarli come sali del-
l'acido $[Pt(OH)^6]H^2$, ad ammettere cioè per essi le formole $[Pt(OH)^6]K^2$
e $[Pt(OH)^6]Na^2$ e non le corrispondenti $PtO^3K^2,3H^2O$ e $PtO^3Na^2,3H^2O$
in base alle considerazioni che sotto verremo svolgendo.

Riporto intanto i risultati delle analisi eseguite sui due sali.
La sostanza veniva calcinata in presenza di acido solforico; si pe-
sava il residuo di platino e di solfato alcalino e quindi lisciviando
con acqua si pesava il residuo di solo platino. Ovvero si dosava
il platino precipitando questo con nastro di magnesio o con zinco
dalla soluzione debolmente acetica del sale. Circa la determina-
zione dell'acqua, per perdita di peso, per elevazione di temperatura
ci soffermeremo più sotto.

Sale di potassio $[Pt(OH)^6]K^2$.

I. Sostanza gr. 0,4658, gr. 0,4576 Pt + SO^4K^2, gr. 0,2396 Pt.
II. Sostanza gr. 0,4190, gr. 0,4112 Pt + SO^4K^2, gr. 0,2146 Pt.
III. Sostanza gr. 0,4094, gr. 0,2114 Pt.

Riportandosi a 100 parti di sostanza, si ha:

	Trovato			Calcolato per $[Pt(OH)^6]K^2$
	I	II	III	
Pt + SO^4K^2	98,22	98,15	—	98,40
Pt	51,45	51,22	51,62	51,93
K	21,01	21,07	—	20,87

Sale di sodio $[Pt(OH)^6]Na^2$.

I. Sostanza gr. 0,4528, gr. 0,4444 Pt + SO^4Na^2, gr. 0,2535 Pt.
II. Sostanza gr. 0,3734, gr. 0,3653 Pt + SO^4Na^2, gr. 0,2102 Pt.
III. Sostanza gr. 0,3738, gr. 0,2116 Pt.

Riferendosi a 100 parti di sostanza, si ha:

	Trovato			Calcolato per $[Pt(OH)^6]Na^2$
	I	II	III	
Pt + SO^4Na^2	97,66	97,82	—	98,25
Pt	55,98	56,29	56,61	56,80
Na	13,52	13,47	—	13,44

È duopo ora fermarci all'azione che il calore esercita sovra
sti due platinati. Come si è detto alla temperatura di 100°
sti sali che, secondo la formola $PtO^3X'_2$, $3H^2O$, conterrebbero
molecole di acqua di cristallizzazione, non perdono nulla del
prio peso. Il sale di potassio $[Pt(OH)^6]K^2$ comincia a perdere
ua alla temperatura di 160° (soltanto il 0,30 %) ed a 200° non
de di peso che il 0,37 %, mentre si calcola per $3H^2O$ il 14,41 %.
ò fin dalla temperatura di 160°, temperatura minima a cui que-
sale comincia a perdere acqua, compaiono nel sale quantità
evoli di carbonati, che copiosamente si accrescono con il pro-
ssivo elevarsi della temperatura. Ciò sta all'evidenza a dimo-

strare che il sale $[Pt(OH)^6]K^2$ non può perdere tracce d'acqua se non decomponendosi, scindendosi cioè in ossido di platino (o platino metallico a seconda della temperatura) ed in idrato di potassio che all'aria si carbonatizza, ma il sale stesso non tende menomamente a divenire alla formola anidra PtO^3K^2, come dovrebbe qualora ad esso spettasse la formola $PtO^3K^2, 3H^2O$. Riscaldando il sale a temperatura più elevata, senza però calcinarlo, si ha un residuo di platino metallico e si libera dell'idrato sodico (l'alcool etilico assume in tal caso dal residuo una forte reazione alcalina).

Il sale di sodio $[Pt(OH)^6]Na^2$ si comporta egualmente. Soltanto alla temperatura di 150°-160° comincia a perdere sensibilmente di peso (l'1,05 %); a 200° perde il 2,50 %, mentre si calcola per $3H^2O$ il 15,76 %. Anche in tal caso fino dalla temperatura di 150°-160°, temperatura minima a cui il sale comincia a perdere di peso, compaiono nel sale forti quantità di carbonati che indicano come anche il sale di sodio non possa perdere minima quantità di acqua senza demolirsi in ossido di platino, o platino metallico, ed in idrato sodico. Riscaldando rapidamente il sale sodico, a temperatura più elevata, si liberano forti quantità di idrato sodico e si separa platino metallico.

Non è possibile adunque eliminare dai due sali alcalini anche piccole quantità di acqua, senza che essi si decompongano; fatto che sta di per sè stesso a dimostrare all'evidenza che quest'acqua trovasi nei due sali come acqua di costituzione, a formare i sei ossidrili interni, e non di cristallizzazione quale indicherebbe la formola $PtO^3X'_2, 3H^2O$.

II. Altro fatto che parla in grande favore della formola $[Pt(OH)^6]X'_2$ da darsi a questi sali, in luogo della formola $PtO^3X'_2, 3H^2O$, è il seguente.

La soluzione acquosa di uno dei due platinati, e per essi consideriamo il sale potassico $[Pt(OH)^6]K^2$, trattata con eccesso di soluzioni di nitrato di argento o di nitrato talloso, si decolora completamente nel mentre si formano i rispettivi sali di argento e talloso, come precipitati amorfi, floccosi, del tutto insolubili in acqua, di colorito debolmente giallastro.

Se al sale potassico spetta effettivamente la formola $[Pt(OH)^6]K^2$ si dovevano ottenere per doppio scambio un sale di argento ed uno talloso, insolubili, amorfi, della formola $[Pt(OH)^6]X'_2$; se in-

vece gli compete la formola corrispondente PtO^3K^2, $3H^2O$ si dovevano ottenere un sale di argento ed uno talloso della formola $PtO^3X'_2$. Le analisi che qui sotto riporto, eseguite sui sali di argento e talloso, stanno a provare che a questi effettivamente compete la formola $[Pt(OH)^6]X'_2$ e non la formola $PtO^3X'_2$

I due sali di argento e talloso vennero lavati ripetutamente con acqua per decantazione, quindi su filtro. Si seccarono all'aria su mattonella porosa e poi, prima di analizzarli, in stufa a 100°.

Sale di argento $[Pt(OH)^6]Ag^2$.

Seccato ha l'aspetto di una polvere lievemente giallognola, la quale, esposta lungamente alla luce, si imbrunisce alla superficie. Per analizzare questo sale se ne calcinava una determinata quantità all'aria od in crogiuolo di Rose in corrente di idrogeno: si pesava il residuo di platino ed argento, residuo che poi bollito lungamente con acido solforico concentrato lasciava indietro il solo platino. L'acqua si determinò calcinando la sostanza in corrente di aria secca e raccogliendola in tubi a cloruro di calcio.

I. Sostanza gr. 0,4934, gr. 0,3934 $Pt + Ag^2$, gr. 0,1896 Pt.
II. Sostanza gr. 0,4672, gr. 0,3728 $Pt + Ag^2$, gr. 0,1804 Pt.
III. Sostanza gr. 0,6306, gr. 0,5056 $Pt + Ag^2$, gr. 0,0702 H^2O.

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	Trovato			Calcolato per $[Pt(OH)^6]Ag^2$
	I	II	III	
$Pt + Ag^2$	79,72	79,79	80,18	80,10
Pt	38,44	38,61	—	38,00
Ag	41,31	41,18	—	42,10
H^2O	—	—	11,14	10,54

Sale di tallio $[Pt(OH)^6]Tl^2$

È di aspetto identico a quello del sale di argento. La separazione del platino dal tallio fu effettuata scaldando la sostanza in corrente di acido cloridrico, raccogliendo opportunamente il cloruro di tallio che volatilizzava. Si pesò il residuo di platino ed il tallio allo stato di ioduro talloso.

I. Sostanza gr. 0,5100, gr. 0,1418 Pt, gr. 0,4724 ITl.

II. Sostanza gr. 0,4966, gr. 0,1388 Pt, gr. 0,4620 ITl.

	Trovato		Calcolato per $[Pt(OH)^6]Tl^2$
	I	II	
Pt	27,81	27,96	27,63
Tl	57,13	57,38	57,90

III. In favore della costituzione dei platinati secondo la formola $[Pt(OH)^6]X'_2$ e non $PtO^3X'_2$, $3H^2O$, parla anche uno dei modi possibili di formazione di questi sali. Esponendo alla luce solare diretta un miscuglio di soluzioni di acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ con forte eccesso di acque alcalino-terrose (Ba, Ca, Sr) ho potuto recentemente [1] dimostrare che si perviene ai sali dell'acido monocloroplatinico $[PtCl(OH)^5]H^2$, vale a dire l'idrato alcalino-terroso sostituisce con altrettanti ossidrili soltanto cinque dei sei atomi di cloro dell'acido $[PtCl^6]H^2$. Esponendo invece alla luce solare diretta miscugli di acido cloroplatinico $[PtCl^6]H^2$ con forte eccesso di soluzione di uno degli idrati alcalini (Na, Li), ho potuto provare che si giunge ai sali del tipo $[Pt(OH)^6]X'_2$, vale a dire, gli idrati alcalini, agendo più potentemente degli alcalino-terrosi, sostituiscono con altrettanti ossidrili tutti sei gli atomi di cloro dell'acido $[PtCl^6]H^2$.

Acidificando infatti con acido acetico questi ultimi miscugli esposti soltanto per poche ore alla luce solare diretta ne precipita abbondantemente l'acido $[Pt(OH)^6]H^2$, od altrimenti evaporandoli essi forniscono delle masse cristalline giallastre che, convenientemente purificate e liberate dall'eccesso di alcali e dal cloruro alcalino, all'analisi risultarono come sali dell'acido $[Pt(OH)^6]H^2$. Questa analogia di comportamento tra gli idrati alcalini e gli alcalino-terrosi, di fronte all'acido $[PtCl^6]H^2$ mi sembra porti una grande conferma alla costituzione dei platinati secondo la formola $[Pt(OH)^6]X'_2$.

IV. Inoltre tutti i platinati considerati, di potassio, di sodio, di argento, talloso, trattati a temperatura ordinaria con acido acetico riprecipitano nuovamente l'acido $[Pt(OH)^6]H^2$ di cui sono i sali e dal quale derivano. Se ai platinati in luogo della formola

[1] Gazz. chim. ital., 33, 147, 1903.

$[Pt(OH)^6]X'_2$ spettasse invece la formola $PtO^3X'_2, 3H^2O$ si sarebbe dovuto avere l'acido PtO^3H^2:

$$[Pt(OH)^6]X'_2 \qquad PtO^3X'_2, 3H^2O$$
$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$
$$[Pt(OH)^6]H^2 \qquad PtO^3H^2$$

e non l'acido $[Pt(OH)^6]H^2$ di un grado di idratazione tanto superiore e la cui origine non troverebbe spiegazione qualora si volesse ammettere che le tre molecole di acqua trovansi nei platinati come acqua di cristallizzazione e non di costituzione.

Sotto l'influenza del calore o della luce solare diretta i sei atomi di cloro dell'acido $[PtCl]^6H^2$ vengono adunque, per azione degli idrati alcalini, rimpiazzati da altrettanti ossidrili e si generano i platinati riferibili all'acido $[Pt(OH)^6]H^2$. Il metodo migliore per preparare questi platinati allo stato di purezza, e col maggior rendimento possibile, è di bollire a lungo la soluzione dell'acido $[PtCl^6]H^2$ con forte eccesso di idrato potassico fino a completa soluzione del cloroplatinato precipitatosi. Si potrebbe poi provocare la cristallizzazione diretta del platinato, ma non si riesce in tal caso a separare il platinato stesso dal cloruro alcalino e si ha un rendimento minimo. Conviene meglio quindi, come si è detto, precipitare dalla soluzione del platinato formatosi, l'acido $[Pt(OH)^6]H^2$, lavare questo meglio che si può e scioglierlo di nuovo nell'idrato alcalino (di Na o di K).

I platinati considerati hanno il carattere di veri sali complessi, così il platinato di potassio $[Pt(OH)^6]K^2$, oltre a fare nettamente, come si è visto, doppi scambi, con le soluzioni metalliche, trovasi in soluzione acquosa, anche molto diluita normalmente dissociato. Ciò ben risulta dalle determinazioni di conducibilità equivalente da me eseguite sulle soluzioni di platinato potassico a partire dalla diluizione $v = 32$ litri a giungere a $v = 1024$ litri. Tali determinazioni vennero eseguite alla temperatura di 25°, coi metodi noti, ed i valori di conducibilità trovansi qui sotto espressi in Ohm e rappresentano la media di due diverse serie di determinazioni. A lato per raffronto son riportati i valori ottenuti da

Walden [1] nelle determinazioni di conducibilità equivalente eseguite, in identiche condizioni, sulle soluzioni di cloroplatinato potassico $[PtCl^6]K^2$.

	$^1/_2\,[Pt(OH)^6]K^2$		$^1/_2\,[PtCl^6]\,K^2$	
V	μ	μ ∞	μ	μ ∞
32	93,7	118,1	116,0	142
64	97,6	116,4	122,3	142,3
128	102,1	117,2	127,3	143,3
256	105,5	116,8	131,2	143,2
512	109,6	117,1	134,4	142,4
1024	113,6	117,4	137,3	142,3
	Δ = 19,9		Δ = 21,3	

Il valore di Δ indica per la nota regolarità trovata da Ostwald [2] e Walden [3] che il platinato di potassio $[Pt(OH)^6]K^2$ esiste anche in soluzioni diluitissime come sale di un acido bibasico, normalmente dissociato. Esso non và soggetto affatto ad idrolisi (alla temper. di 25°), come lo dimostra anche il fatto che le determinazioni di conducibilità ripetute per la soluzione $^N/_{32}$, a lunghi intervalli di tempo portavano sempre agli stessi valori. Il platinato $[Pt(OH)^2]K^2$, e così dicasi degli altri platinati, si comporta perciò in riguardo alla stabilità in modo perfettamente analogo al cloroplatinato $[PtCl^6]K^2$; entrambi vanno considerati come veri sali complessi. Nella terza e quinta colonna del quadro di numeri sù riportato, trovansi calcolati i valori delle conducibilità equivalenti per i due sali $[PtCl^6]K^2$ e $[Pt(OH)^6]K^2$, dedotti dalle rispettive conducibilità equivalenti in base alla nota regola [4]:

$$\lambda_\infty = \lambda_v + nC_v$$

I valori limiti medi di conducibilità equivalenti sono per un $^1/_2\,[Pt(OH)^6]K^2 = 124{,}7$ e per $^1/_2\,[PtCl^6]K^2 = 142{,}6$; da questi valori de-

(1) Zeitschr. phys. Chemie. 2, 76, 1888.

(2) Ostwald, Zeitschr. phys. Chemie, 1, 75, 1887; 2, 901, 1888.

(3) Walden, Zeitschr. phys. Chemie, 1, 529, 1887; 2, 49, 1888.

(4) I valori numerici per questi calcoli furono tolti dall'ultima edizione del trattato di Ostwald e Luther (Manual pratique des mesures physico-chimiques 10. ediz. pagina 459; 1904).

traendo la conducibilità del ione K = 74,0 (25°), si hanno le seguenti velocità di migrazione dei due anioni:

$$\frac{1}{2}[PtCl^6] = 68,6$$
$$\frac{1}{2}[Pt(OH)^6] = 50,7$$

La velocità di migrazione di $\frac{1}{2}[PtCl^4(OH)^2]$, anione riferibile all'acido tetracloroplatinico $[PtCl^4(OH)^2]H^2$, è stata trovata da Miolati [1] eguale a 61,5, intermedia cioè, come era da aspettarsi per questo anione misto, fra i due valori su riportati.

La grande stabilità dei platinati $[Pt(OH)^6]X'_2$ viene del resto posta in chiara luce anche dal comportamento del loro sale di argento $[Pt(OH)^6]Ag^2$.

Questo sale può essere riscaldato con acqua senza che soffra alterazioni nella sua costituzione; ciò a differenza del cloroplatinato di argento $[PtCl^6]Ag^2$, il quale, come si sa [2], comincia a decomporsi a contatto dell'acqua già a temperatura ordinaria scindendosi nel modo seguente:

$$[PtCl^6]Ag^2 + 2H^2O = [PtCl^4(OH)^2]H^2 + 2ClAg$$

con formazione dell'acido tetracloroplatinico. Nel suo complesso l'anione $[Pt(OH)^6]''$ offre perciò maggiore stabilità dell'anione $[PtCl^6]''$.

Riassumiamo adunque i fatti sperimentali in base ai quali deve attribuirsi ai platinati la formula $Pt(HO)^6]X'_2$ e non la corrispondente $PtO^2X'_2, 3H^2O$.

Essi possono così per sommi capi riassumersi:

1° Tanto il platinato di sodio $[Pt(OH)^6]Na^2$ che di potassio $[Pt(OH)^6]K^2$ non perdono nulla del proprio peso, tenuti lungamente in istufa a 100°.

Cominciano a perdere sensibilmente di peso soltanto alla temperatura di 150°-160°, però a questa stessa temperatura, la minima a cui cominciano a perdere acqua, le molecole dei due platinati si demoliscono con separazione di alcali ed ossido di platino o platino metallico. Non tendono perciò affatto a ridursi (nè tantomeno

(1) Miolati, Zeitschr. anorg. Chemie, 22, 458, 1900.
(2) Nauton, Journ. prakt. Chemie, 2, 469, 1870; 5, 365, 1872.
Forgens, Journ. prakt. Chemie, 16, 345, 1877.
Miolati, (loc. cit.)

si riducono) al tipo anidro $PtO^3X'_2$, come avrebbero dovuto se a lo spettasse la costituzione prappresentata dalla formola $PtO^3X'_2,3K^2$

2° La formazione per doppio scambio, dal sale di potass di sali completamente insolubili, amorfi, di argento e talloso, del formola $[Pt(OH)^6]Ag^2$ e $[Pt(OH)^6]Tl^2$ (stabili alla temp. di 100°) non delle formole PtO^3Ag^2 e PtO^3Tl^2.

3. Il loro modo di formazione. Come partendo dall'acl $[PtCl^6]H^2$ con eccesso di acque alcalino-terrose, sotto l'azione d calore o della luce solare diretta, si arriva ai sali dell'acido m nocloroplatinico $[PtCl(OH)^5]H^2$, così partendo dallo stesso acido c eccesso di idrati alcalini si giunge nelle stesse condizioni ai pla nati, ossia ai sali dell'acido $[Pt(OH)^6]H^2$.

4° Tutti i platinati considerati, trattati con acido aceti lasciano precipitare l'acido $[Pt(OH)^6]H^2$ da cui derivano, e non l cido PtO^3H^2.

5° L'esistenza infine di tutta la serie ormai completa acidi ossidrilati e clorurati, serie che trovasi esposta in prin pio di questa nota, e di cui ancora è sconosciuto il solo termi $[PtCl^3(OH)^3]H^2$.

Considerazioni generali.

L'acido esa-ossi-platinico $[Pt(OH)^6]H^2$ può considerarsi der vato dall'acido esa-cloro-platinico $[PtCl^6]H^2$, dal quale effettiv mente prende origine, per sostituzione dei sei atomi di cloro c sei ossidrili, per opera degli idrati alcalini sotto l'influenza d calore o della luce solare diretta.

Gli stessi platinati $[Pt(OH)^6]X'_2$ possono prendere origine a che in altro modo, sul quale è necessario soffermarci un poco.

Mantenendo l'acido $[Pt(OH)^6]H^2$, alla temp. di 100°, per bre tempo, esso perde, come si è detto, due molecole di acqua, e si r duce all'idrato platinico $Pt(OH)^4$. Quest'idrato non si scioglie c con grande difficoltà, anche a caldo, nella soluz. acquosa dell drato di potassio (e così dicasi di sodio); si scioglie però mol facilmente e completamente nell'idrato di potassio fuso. Ripre dendo con acqua il prodotto di questa fusione e neutralizzando soluz. con acido acetico ne precipita l'acido $[Pt(OH)^6]H^2$, men dalla soluzione colorata in giallo cristallizza per evaporazione

atinato potassico $[Pt(OH)^6]K^2$. L'idrato platinico $Pt(OH)^4$ sciogliensi adunque nell'idrato potassico, non dà tipi salini di sostituzione $[Pt(OX')^4 ; PtO^3X'_2]$, ma *si addiziona* a due molecole di idrato potassico per formare un platinato complesso:

$$Pt(OH)^4 + 2KOH = [PtOH)^6]K^2$$

in modo perfettamente analogo e come il cloruro platinico $PtCl^4$ si combina a due molecole di cloruro potassico per dare il cloroplatinato $[PtCl^6]K^2$:

$$PtCl^4 + 2KCl = [PtCl^6]K^2$$

Questa speciale tendenza a formare sali complessi, tendenza che, a quanto io sappia, non è stata mai finora osservata nè considerata nel campo degli idrati metallici funzionanti da acidi, spiega perchè il platinato potassico $[Pt(OH)^6]K^2$ possa derivarsi, altrechè dal cloroplatinato $[PtCl^6]K^2$, anche dal cloruro platinico, con eccesso di idrato alcalino.

Partendo infatti dal tetracloruro di platino, per azione dell'idrato alcalino è da ammettersi che in prima fase si formi l'idrato platinico $Pt(OH)^4$.

$$PtCl^4 + 4KOH = Pt(OH)^4 + 4KCl$$

Il quale si scioglie poi nell'eccesso dell'idrato potassico per dare il platinato.

$$Pt(OH)^4 + 2KOH = [Pt(OH)^6]K^2$$

Noi sappiamo che il cloroplatinato di potassio $[PtCl^6]K^2$ può prendere origine per azione del cloruro di potassio sia dall'acido cloroplatinico $[PtCl^6]H^2$.

$$[PtCl^6]H^2 + 2ClK = [PtCl^6]K^2 + 2HCl$$

Il qual caso si ha un fenomeno di semplice sostituzione degli idrogeni acidi; sia dal cloruro platinico $PtCl^4$:

$$PtCl^4 + 2ClK = [PtCl^6]K^2$$

nel qual caso si ha un fenomeno di addizione con relativa formazione di sale complesso.

Così avviene per il platinato potassico $[Pt(OH)^6]K^2$. Noi vediamo che questo può prendere origine per azione dell'idrato potassico sia sull'acido esa-ossi platinico $[Pt(OH)^6]H^2$:

$$[Pt(OH)^6]H^2 + 2KOH = [Pt(OH)^6]K^2 + 2H^2O$$

sia sull'idrato platinico $Pt(OH)^4$:

$$Pt(OH)^4 + 2KOH = [Pt(OH)^6]K^2$$

I due processi decorrono, come vedesi, tanto nel caso dei composti ossidrilati che clorurati completamente paralleli, e del tutto identici, e stanno a dimostrare la perfetta equivalenza, in rapporto alla funzione alogenica ed alla capacità a formare anioni complessi, che posseggono gli ossidrili a parità degli atomi di cloro.

L'analogia procede oltre. Il cloruro platinico $PtCl^4$ come una vera cloro-anidride combinandosi a due molecole di acqua, costituisce l'acido tetracloroplatinico $[PtCl^4(OH)^2]H^2$;

$$PtCl^4 + 2HOH = [PtCl^4(OH)^2]H^2$$

e così combinandosi a due molecole di acido cloridrico, forma il comune acido esa-cloroplatinico:

$$PtCl^4 + 2ClH = [PtCl^6]H^2$$

In modo simile l'idrato platinico $Pt(OH)^4$ combinandosi a due molecole di acido cloridrico costituisce l'acido di cloro-platinico (1) $[Pt(OH)^4Cl^2]H^2$.

$$Pt(OH)^4 + 2ClH = [Pt(OH)^4Cl^2]K^2$$

mentre combinandosi a due molecole di acqua forma l'acido esa-ossi-platinico:

$$Pt(OH)^4 + 2HOH = [Pt(OH)^6]H^2$$

(1) (Acido che è stato recentemente scoperto e che, se non lo è stato finora sperimentalmente, può tuttavia teoricamente derivarsi sotto questo punto di vista).

Non è quindi l'idrato platinico $Pt(OH)^4$ da ritenersi un acido che possa, a quanto si conosce finora, dare per via umida, come li dànno la generalità degli altri idrati metallici, tip salini di sostituzione ($Pt(OX)^4$, $PtO^3X'_2$). Va invece considerato a simiglianza del $PtCl^4$, come una specie di anidride, la quale si scioglie negli idrati alcalini, unendosi a due molecole di questi, per formare dei platinati complessi.

I platinati da me trovati appartengono tutti al tipo $[Pt(OH)^6]X'^2$, il che non esclude che possano anche esistere platinati di altro tipo, come ad es.:, del tipo $PtO^3X'_2$. Potranno questi ottenersi per via secca; così ad es.:, Rousseau (loc. cit.) ha ottenuto per via secca, come si è visto, un platinato di bario appunto della formola PtO^3Ba. Potranno alcuni anche ottenersi dai platinati $[Pt(OH)^6]X'_2$ per azione del calore:

$$[Pt(OH)^6]X'_2 = PtO^3X'_2 + 3\,H^2O$$

qualora i primi non si demoliscano.

Questo nuovo comportamento degli idrati metallici, aventi natura acida, ho potuto vederlo estesamente e nel modo più completo confermato negli stannati. Insieme al Dott. N. Parravano ho infatti compiuto uno studio prendendo sovrattutto di mira la costituzione degli stannati.

Le misure cristallografiche eseguite gentilmente dal Dott. F. Zambonini, sul platinato di potassio $[Pt(OH)^6]K^2$ da me fornitogli (per quanto sia difficile ottenere cristalli netti di questo sale) portano a ritenere tale platinato isomorfo con lo stannato di potassio SnO^3K^2, $3H^2O$, esaminato cristallograficamente dal Marignac [1].

Riporto infatti qui sotto le notizie ed i dati relativi ai cristalli del platinato di potassio, comunicatimi dal Dott. Zambonini, cui porgo i più sentiti ringraziamenti.

« Sistema cristallino romboedrico.

$$(100) : (0\bar{1}0) = 74^0{,}50$$

Forma osservata: $\{100\} = \{10\bar{1}1\}$.

[1] Oeuvres complètes, T. 1, pag. 645.

I cristalli si presentano sempre in forma di romboedri sp larmente sviluppati ma con le facce poco piane. Sfaldatura p perfetta secondo la base $\{111\} = \{0001\}$, molto difficile ad o nere essendo i cristalli un po' elastici.

Stante la torbidezza dei cristalli e lo scarso materiale op tuno disponibile non furono possibili osservazioni ottiche. Il s $[Pt(OH)^6]K^2$ è isomorfo con lo stannato di potassio studiato m anni fa dal Marignac. Si ha infatti:

$(100):(\bar{0}10) = 75^0,6$		$SnO^3K^2, 3H^2O$
» » $= 74^0,5$		$[Pt(OH)^6]K^2$

Anche il sale $SnO^3K^2, 3H^2O$ presenta sfaldature secondo base. I due sali presentano qualche differenza nell'habitus, avendo mai potuto osservare nei cristalli di platinato nè la b nè il romboedro inverso, frequente nel sale di stagno ».

Questo isomorfismo unito al noto isomorfismo (1) esistente il clorostannato $SnCl^6K^2$ ed il cloroplatinato $PtCl^6K^2$ ci porta a studiare la costituzione degli stannati, attratti anche da al analogie di indole chimica che regnano tra i composti stann platinici. Tutto faceva credere che con ogni probabilità anche stannati spettasse la formola $[Sn(OH)^6]X'_2$ in luogo della $SnO^3X'_2,3$ In una nota prossima riferiremo gli studi da noi compiuti in posito, studi che ci hanno infatti condotto ad ammettere con certezza anche per gli stannati la formola $[Sn(OH)^6]X'_2$ in l della formola $SnO^3X'_2, 3H^2O$ fino ad oggi attribuita ad essi.

(1) Rammelsberg, Handbuch der Kristallogr. physik. Chemie, 1881, 280.

Direttore responsabile

Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

Sulle diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee.

Nota di M. PADOA e D. GALEATI.

(*Giunta il 2 luglio 1904*).

In una nota precedente [1] uno di noi ebbe ad esprimere dei dubbi sulla validità della proposizione di Pickardt [2] secondo il quale quantità equimolecolari di corpi sciolti in una data sostanza produrrebbero uguali diminuzioni della velocità di cristallizzazione (K. G.). Questi dubbi provenivano dai risultati ottenuti sperimentando coll'impiego di sostanze normali di confronto con altre che possono dare con la primitiva delle soluzioni solide.

Si noti che qualsiasi risultato contradditorio aveva sempre un valore, tenuto conto che il Pickardt aveva ritenuto di poter stabilire quel principio sperimentando su due soli solventi: cosa che sembra insufficiente quando si consideri che questa pretesa legge degli abbassamenti molecolari della K. G. dovrebbe essere unicamente basata sull'esperienza, la teoria non permettendo finora di stabilire nessuna relazione con le leggi generali riguardanti le soluzioni diluite.

Per poter venire a qualche conclusione attendibile su questo argomento abbiamo dunque effettuato parecchie esperienze sempre operando nella preparazione delle soluzioni come già fece il Pickardt cioè calcolando le concentrazioni in molecole [3].

Gli *abbassamenti* della velocità di cristallizzazione sono le differenze fra la velocità massima della sostanza pura e la velocità massima delle varie miscele. Ora l'A. citato calcola gli abbassamenti partendo da una K. G. massima della sostanza assolutamente pura, un po' superiore a quella osservata, calcolandola in base a esperienze preliminari d'inquinamento. Il procedimento da lui seguito è questo:

(1) Rendiconti Accad. Lincei, 1904, I, 329.

(2) Zeitschr. für physik. Ch., XLII, 17.

(3) Le leggi di Raoult e Van't Hoff si riferiscono come è ben noto non alle concentrazioni in molecole, ma alle concentrazioni su 100 gr. di solvente; ciò si poteva fare anche in questo genere di esperienze. Ma trattandosi di una revisione critica abbiamo creduto seguire il Pickardt nella preparazione delle miscele.

Ammettendo verificate preventivamente le leggi che gli abbassamenti di K. G. sono uguali per soluzioni equimolecolari, e sono proporzionali alle radici quadrate delle concentrazioni, chiamando con Go la velocità massima osservata, con G_R la velocità massima incognita della sostanza assolutamente pura e con K la costante di abbassamento molecolare della K. G., si ha:

$$G_R - G_o = K \sqrt{x} \qquad (1)$$

dove x è il numero di molecole d'impurità che ancora contiene la sostanza avente la massima velocità osservata. In questa espressione; essendosi determinato K con esperienze preliminari e fissando per G_R dei valori un po' maggiori di Go, si ricavano i corrispondenti valori di x. Se ora si fanno esperienze aggiungendo quantità note (Gn) d'impurità si avrà:

$$G_R - G_n = K \sqrt{G_n + x}$$

dove Gn è la K. G. osservata della miscela. Ponendo in questa espressione in luogo di G_R ed x quei valori che si corrispondono due a due per la (1), si può ricavare x; a seconda della concentrazione Gn si ottengono dei valori di K che coincidono più o meno bene. Ora quel valore di G_R che faceva concordare meglio i valori osservati per K a diverse concentrazioni, venne assunto da Pickardt come velocità massima del solvente assolutamente puro.

Sopra un tale procedimento osserviamo: 1° che per trovare il valore di G_R occorre ammettere fin da principio vera la legge che appunto si vuol dimostrare; tutt'al più questo metodo di correzione sarebbe logico se si impiegassero dei dati sperimentali ottenuti con alcune sostanze per correggere i dati relativi ad altre sostanze, ciò che non sembra abbia fatto il Pickardt; 2° che tutta questa complicazione di calcoli non è giustificata dai risultati sperimentali, nei quali si hanno delle deviazioni dalla supposta legge ben più importanti delle differenze portate da queste correzioni. Per queste ragioni in quel che segue diamo gli abbassamenti della K. G. (a) calcolati in base alle velocità massime osservate [1]; del resto

[1] Ogni dato è la media di parecchie osservazioni; si misurava il tempo con cronometro al $^1/_5$ di 1″ I tubetti adoperati avevano sempre il diametro interno di mm. e lo spessore di mm. 0.25.

questo non porta differenza sulle conclusioni che si debbono trarre dalle nostre esperienze. Sono poi indicati il numero delle molecole disciolte (n) e le K. G. corrispondenti (Vn). Per ragioni facili a comprendere abbiamo scelto come impurità delle sostanze aventi pesi molecolari possibilmente assai diversi fra loro. Abbiamo tralasciato di calcolare la così detta costante K d'abbassamento molecolare della K. G., perchè le esperienze mostrano che non è affatto una costante; basterà del resto confrontare le K. G. di soluzioni equimolecolari nello stesso solvente.

Esperienze con α-naftilammina. — La K. G. massima di questa sostanza (che fonde a 50°) si ha con un sopraraffreddamento di 35° circa, ed è di 65.4 mm. per 1°. Le velocità massime delle miscele si osservano pure fra 13° e 15°.

Sostanza disciolta	n	Vn	a
Alcool amilico $C_5H_{12}O = 88$ . .	4	38,5	26,9
	1	55,0	10,4
Anilina $C_6H_7N = 93$	4	31,0	34,4
	1	51,4	14,0
Dibenzile $C_{14}H_{14} = 182$	4	30,0	35,4
	2	40,8	24,6
	1	48,4	17,0
Benzofenone $C_{13}H_{10}O = 182$. . .	2	34,2	31,2
Trifenilmetano $C_{19}H_{16} = 244$ . .	4	17,7	47,7
	2	29,0	36,4
	1	40,0	25,4
Tribromofenolo $C_6H_3OBr_3 = 331$.	4	20,0	45,4
	2	30,0	35,4
Isobidesile $C_{28}H_{22}O_2 = 390$ . . .	4	6,9	58,5
	2	13,0	52,4
	1	20,0	45,4
Lepidene $C_{28}H_{20}O = 372$	4	7,6	57,8
	2	14,5	50,9
	1	23,6	41,8

Le cifre non hanno bisogno di commenti.

Per soluzioni, ad esempio, monomolecolari, si ha la seguente scala di abbassamenti: 10, 14, 17, 25, 42, 45.

Esperienze con difenilammina. — La K. G. massima di questa sostanza venne determinata per la prima volta da Friedländer e Tammann [1] ed è di 112,5 mm. per 1'. Anche noi ottenemmo identico risultato. Le K. G. massime delle varie miscele si osservavano fra 33° e 35°; la difenilammina pura fonde a 54°.

Sostanza disciolta	n	Vn	a
Alcool amilico $C_6H_{12}O = 88$ . .	4	98,3	14,2
Bromoformio $CHBr_3 = 253$ . . .	1	—	Germi impediscono misure.
	4	85,1	27,4
Fenantrene $C_{14}H_{10} = 178$. . . .	4	63,0	49,5
	2	81,8	30,7
	1	95,0	17,5
Dibenzile $C_{14}H_{14} = 182$, . . .	4	75,5	37,0
	2	89,0	23,5
	1	98,0	14,5
Benzofenone $C_{13}H_{10}O = 182$. . .	4	75,0	37,5
	2	90,9	21,6
	1	100,0	12,5
Trifenilmetano $C_{19}H_{16} = 244$ . .	4	31,0	81,5
	2	50,0	62,5
	1	69,3	43,2
Lepidene $C_{28}H_{20}O = 372$	4	15,7	96,8
	2	32,5	80,0
	1	52,1	60,4
Isobidesile $C_{28}H_{22}O = 390$ . . .	4	15,3	97,2
	2	32,5	80,0
	1	46,5	66,0

[1] Zeitschr. für physik. Ch., XXIV, 152.

Nella figura 1, in cui abbiamo disegnato alcune curve della), di miscele equimolecolari, risultano evidenti le enormi dif- nze fra le diminuzioni provocate da diverse sostanze.

Esperienze con benzile. — Questa sostanza ha, secondo le de- ninazioni di Bogojawlensky [1] una K. G. massima di 438 mm. si mantiene costante da 70° a 20° (p. f. 95°). Il benzile da noi

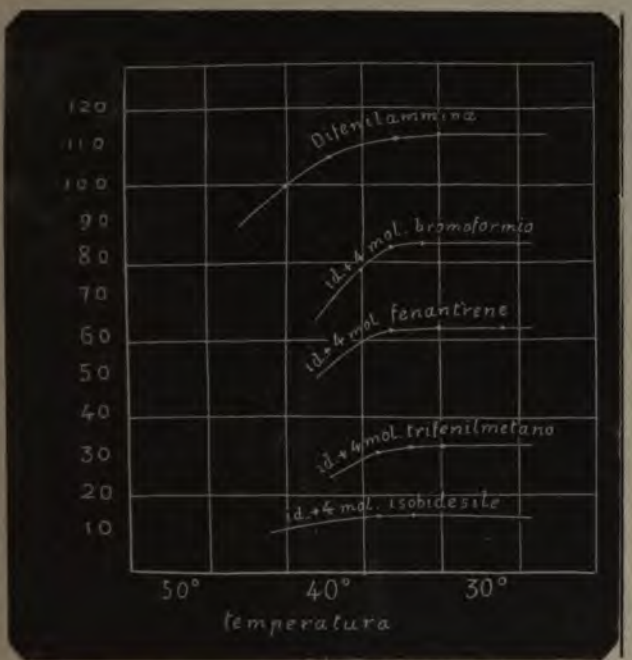


FIG. 1.

piegato era di Kahlbaum e dopo 2 cristallizzazioni dall'alcool va a 40° una velocità media di 450 mm., cioè un po' superiore nella data dal Bogojawlensky; questo attesta la grande purezza nostro prodotto. Lo stesso autore fece alcune esperienze col- giunta di benzofenone e sulfonal; e da quelle Pickardt trae menti in favore della propria tesi. Noi ottenemmo i risultati enti:

[1]) Zeitschr. für physik. Ch., XXVII, 585.

Sostanza disciolta	n	Vn	a
Naftalina $C_{10}H_8 = 128$	4 1	314 392	136 58
Fenantrene $C_{14}H_{10} = 178$. . . .	4 1	294 365	156 85
Dibenzile $C_{14}H_{14} = 182$	4 1	335 407	115 43
Benzoino $C_{14}H_{12}O_2 = 212$. . . .	4 1	261 378	189 72
Trifenilmetano $C_{19}H_{16} = 244$ . .	4 1	200 321	250 149
Lepidene $C_{28}H_{20}O = 372$	4 1	114 252	336 198
Isobidesile $C_{28}H_{22}O_2 = 390$ . . .	4 1	81 246	369 204

Esperienze con benzofenone. — I risultati delle precedenti esperienze ci persuasero a fare misure col benzofenone, che venne impiegato da Pickardt per la maggior parte delle sue esperienze. La K. G. massima da lui osservata è 59.5 mm. (a 20°, p. f. 48° 5); il benzofenone che servì a noi era di Kahlbaum e dopo 4 cristallizzazioni dall' alcool aveva una K. G. di 56 4 mm. (1). Per alcune misure adoperammo come sostanze sciolte alcune di quelle usate dal Pickardt (2), ottenendo risultati abbastanza concordanti coi suoi; altre osservazioni facemmo sciogliendo nuove sostanze.

(1) Friedländer e Tammann trovarono K. G. = 55.6 (Zeitschr. für phisik Ch., XXIV, 152.

(2) Queste sono contrassegnate con (*).

Sostanza disciolta	n	Vn	a
Alcool amilico $C_5H_{12}O = 88$. . .	4 1	43,4 49,9	13,0 6,7
Anilina $C_6H_7N = 93$.	4	26,8	29,6
Nitrobenzolo $C_6H_5NO_2 = 123$ . .	4 1	39,7 48,6	16,7 7,8
Bromoformio $CHBr_3 = 253$ . . .	4	40,5	15,9
Idrochinone (*) $C_6H_6O_2 = 110$ . .	4 2	24,5 35,0	31,9 21,4
Naftalina (*) $C_{10}H_8 - 128$. . . .	4 2	21,6 33,5	34,8 22,9
α-Naftolo (*) $C_{10}H_8O = 144$ . . .	4 2	21,2 35,0	35,2 21,4
Difenilammina (*) $C_{12}H_{11}N = 169$.	4 2	28,0 38,0	28,4 18,4
Fenantrene (*) $C_{14}H_{10} = 178$. . .	4 2	31,5 40,0	24,9 16,4
Dibenzile $C_{14}H_{14} = 182$.	4 2 1	33,6 42,0 46,0	22,8 14,4 10,4
Anidride benz. (*) $C_{14}H_{10}O_3 = 226$	4 2	28,5 38,5	27,9 17,9
Trifenilmetano $C_{19}H_{16} = 244$ . .	4 2 1	18,0 29,1 38,0	38,4 27,3 18,4
Lepidene $C_{28}H_{20}O = 372$	4 2 1	5,3 13,6 25,8	51,1 42,8 30,6
Isobidesile $C_{28}H_{22}O_2 = 390$ . . .	4 2 1	7,3 16,0 29,7	49,1 40,4 26,7

Si vede dunque che anche col benzofenone si hanno risultati tutt'altro che favorevoli alla regola di Pickardt (vedi fig. 2).

Del resto lo stesso Pickardt dovette tener conto di parecchie

discordanze negli abbassamenti di K. G. osservati, da lui att buite a fenomeni di associazione o dissociazione (?) delle sostar sciolte. Tali sostanze erano: nitrobenzaldeide, dinitrobenzolo, a benzolo, nitrotoluolo, chinone, resorcina. Ora noi, ritenendo p probabile che ciò avvenisse per simili sostanze che di solito

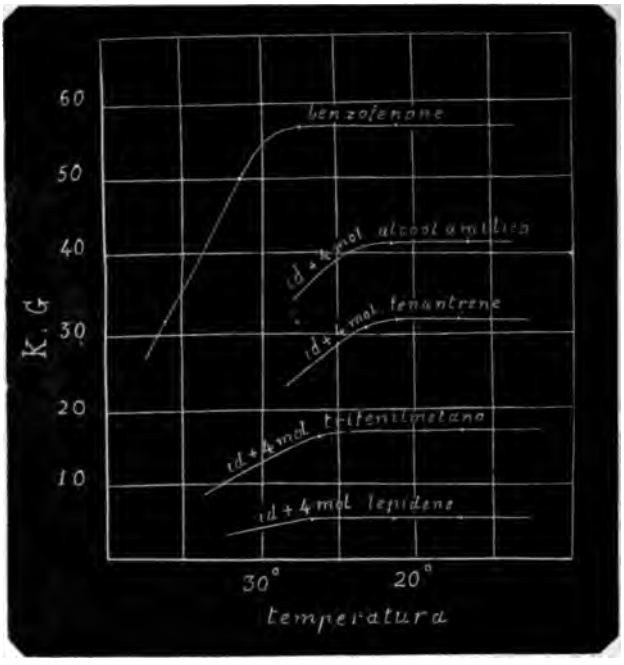


FIG. 2.

comportano normalmente, abbiamo determinato di alcu..e i molecolari per via crioscopica sciogliendoli nello stesso benz none; ottenemmo numeri perfettamente normali.

Concentrazione	Abbassamenti termometrici	Pesi molec. (K = 98) $C_6H_4(NO_2)_2$ = 168
	m.dinitrobenzolo in benzofenone	
1,49	0°,96	153
2,94	1,84	157
4,30	2,51	168

	Chinone in benzofenone	$C_6H_4O_2 = 108$
1,224	1°07	112
2,978	4,43	120
5,095	4,09	122

	Resorcina in benzofenone	$C_6H_4(OH)_2 = 110$
0,775	0°,76	100
1,76	1,61	107
3,21	2,73	113

Dunque a tutte le eccezioni da noi osservate sono da aggiungere quelle numerose, ammesse ed erroneamente spiegate dal Pickardt per le soluzioni in benzofenone e in anidride benzoica.

In base alle nostre esperienze si sarebbe portati a concludere che le diminuzioni della K. G. sono tanto più forti quanto più grande è la molecola della sostanza disciolta, e cioè quanto maggiore è il peso della impurità disciolta. Ciò si spiegherebbe considerando che la sostanza madre che cristallizza viene in ciò ostacolata tanto più quanto maggiore è la quantità di impurità da cui deve prima separarsi, indipendentemente dalla natura di questa impurità.

Senonchè dalle misure fatte adoperando come impurità dei liquidi come l'anilina, il nitrobenzolo, il bromoformio, l'alcool amilico, risultano diminuzioni di K. G. quasi sempre minori di quelle ottenute con quantità equimolecolari di altre sostanze; e ciò anche se quei liquidi hanno un peso molecolare elevato.

Questo dimostra che i fenomeni sono qui più complessi di quanto si potrebbe a tutta prima supporre: forse un fattore che esercita una notevole influenza è l'attrito interno delle miscele che cristallizzano. Già Harold H. Wilson [1] espresse l'opinione che la K. G. di una sostanza pura sia in relazione (inversamente proporzionale) con l'attrito interno del suo liquido di fusione, e tentò dimostrarlo con esperienze. Se ora questo si ammette per sostanze pure, è ovvio che l'introduzione di impurità influirà in modo assai vario sull'attrito interno della miscela liquida, e però sulla

[1] Centralblatt, 1900, II, 515.

velocità di cristallizzazione. Così l'impiego di impurità come l'alcool amilico, il bromoformio ecc. darebbe miscele aventi un attrito interno minore che negli altri casi, e con ciò sarebbe giustificata la maggior velocità da noi osservata. Tuttavia le esperienze fatte finora in proposito non sono abbastanza numerose nè complete per poter dare un giudizio sicuro. Riguardo poi alle regole di Pickardt noi siamo tratti alle seguenti conclusioni.

I. Secondo Pickardt le diminuzioni di K. G. sono proporzionali alle radici quadrate delle concentrazioni; così l'abbassamento prodotto da 4 mol. dovrebbe essere doppio di quello che dà una molecola. Ora da una statistica fatta sulle nostre esperienze si vede che questa regola si verifica bene in 3 casi, abbastanza bene in 12 casi, mediocremente in 7 casi, e non si verifica affatto in 10 casi. È bene notare che tale regola potrebbe esser valida per ogni singola sostanza anche indipendentemente dalla validità del principio degli abbassamenti molecolari, poichè in luogo delle concentrazioni in molecole si possono considerare le concentrazioni inpeso. Ma, come si vede, si hanno parecchie eccezioni, e quindi si deve ritenere che se anche vi è una relazione generale fra le concentrazioni e gli abbassamenti di K. G. prodotti da ogni sostanza, dovrà essere espressa da una formula più complessa di quella considerata dal Pickardt.

II. Riguardo alla regola degli abbassamenti molecolari della K. G. si deve negarle ogni validità se si considera: che quelle stesse esperienze di Pickardt che secondo lui verrebbero a confermarla diedero per risultato dei valori di K che oscillano pel benzofenone fra 14 e 22 e fra 5 e 9 per l'anidride benzoica; che quelle esperienze furono fatte con sostanze di K. G. relativamente piccola, nelle quali le deviazioni dalla pretesa regola non risultano così grandi in valore assoluto come con sostanze di maggior K. G.; e finalmente che una legge di questa natura non sarebbe per ora nessun fondamento teorico, e però per sostenerne la validità occorrerebbe che essa si verificasse sperimentalmente in modo assai soddisfacente, mentre come si è visto avviene precisamente il contrario.

Avevamo già terminato di scrivere questa Nota quando venne ›blicato nel fascicolo 4° del vol. XLVIII della Zeitschr. für ysik. Chemie (pag. 467) un lavoro in cui vengono esposti i ri-tati di esperienze sulla K. G. di miscele binarie, eseguito da Dreyer sotto la direzione di Tammann; il Dreyer giunge a con-sioni analoghe alle nostre riguardo alle regole del Pickardt. superfluo notare la completa indipendenza dei due lavori, poichè nostro venne preannunciato parecchi mesi or sono.

Bologna, Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, Giugno 1904.

Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora.

Nota I di MAURIZIO PADOA.

(*Giunta il 23 luglio 1904*).

Nel corso di esperienze sulla velocità di cristallizzazione di mi-le isomorfe [1] ebbi occasione di verificare che la K. G. della bro-canfora viene aumentata coll'aggiunta di clorocanfora, e ciò in ruito alla formazione di soluzioni solide. Volli verificare se a tale nportamento eccezionale corrispondesse una speciale forma della rva di congelamento fra le due sostanze, ad esempio una curva che esentasse un massimo. La cosa avrebbe presentato interesse poichè risaputo che un tal caso (di miscele isomorfe che fondono più alto ambedue i componenti) non è ancora stato realizzato, per quanto preveduto della teoria; soltanto pel sistema speciale formato da e antipodi ottici, Roozeboom e Adriani ottennero una curva di l genere.

L'esperienza mi condusse però a risultati più complessi; il si-ema realizzato, pure preveduto dalla teoria non si era ancora rificato sperimentalmente.

Prima di riportare i dati ottenuti descrivo quelle proprietà ca-tteristiche delle due sostanze in parola che interessano nel no-ro caso.

I due derivati alogenati di cui si tratta sono la α-bromocanfora

[1] Rend. Acc. Lincei, 1904, I, 329.

e la α-clorocanfora [1]; esse cristallizano ambedue monocline, sono come si vede dai dati che qui riporto [2], quasi perfettamente isomorfe.

		β	110:110	011:011
Clorocanfora monoclina	1,2079 : 1 : 0,9707	93,°15	79°,20	88°,12
Bromocanfora »	1,2096 : 1 : 0.9725	93,49	79,48	100,12

E però prevedibile la formazione di soluzione solide in tutti i rapporti.

La bromocanfora impiegata era di quella che si trova in commercio, preparata per azione del bromo sulla canfora; la purificai cristallizzandola dall'alcool: fonde a 75° senza subire preventivamente alcuna trasformazione.

La clorocanfora fonde, secondo i dati degli autori a 92°-95°; ma nel corso di precedenti esperienze [3] potei vedere che prima di fondere essa si trasforma in una massa d'apparenza gelatinosa. Vedremo in seguito di che cosa si tratta; in ogni caso è certo che soltanto al disotto di 75° è stabile la forma monoclina della clorocanfora.

Preparai tale sostanza, secondo le indicazioni di Cazeneuve [4], facendo passare cloro secco attraverso una soluzione alcoolica di canfora.

Prima curva di congelamento. — Ed ora ecco i dati relativi al congelamento delle varie miscele binarie che solidificando danno direttamente i cristalli monoclini:

Bromocanfora su 100 p. di miscela	Punto di congelamento
100,00	75°,12
99,35	75,18
98,79	75,19
98,40	75,17
96,94	75,16
94,82	75,13
82,90	74,97
71,05	75,03
63,30	75,17
57,17	75,30
52,06	75,45
47,90	75,57
43,38	75,65
39,76	75,37 (?)

(1) Queste denominazioni si riferiscono alla nomenclatura adottata per simili composti dal Beilstein (Ergänzungsband III, pag. 355 seg.).
(2) Graham-Otto, terza edizione, vol. III, pag. 255.
(3) Bruni e Padoa, Rendiconti Acc. Lincei, 1903, II, 119.
(4) Bulletin de Chimie pure et appliquée, 38, 9.

'ultima misura è incerta perchè questa miscela prima di cri-
zzare come la precedente, manifesta la tendenza a dare l'altra
licazione di cui parlo in seguito; perciò tale temperatura sa-
piuttosto un punto di trasformazione.

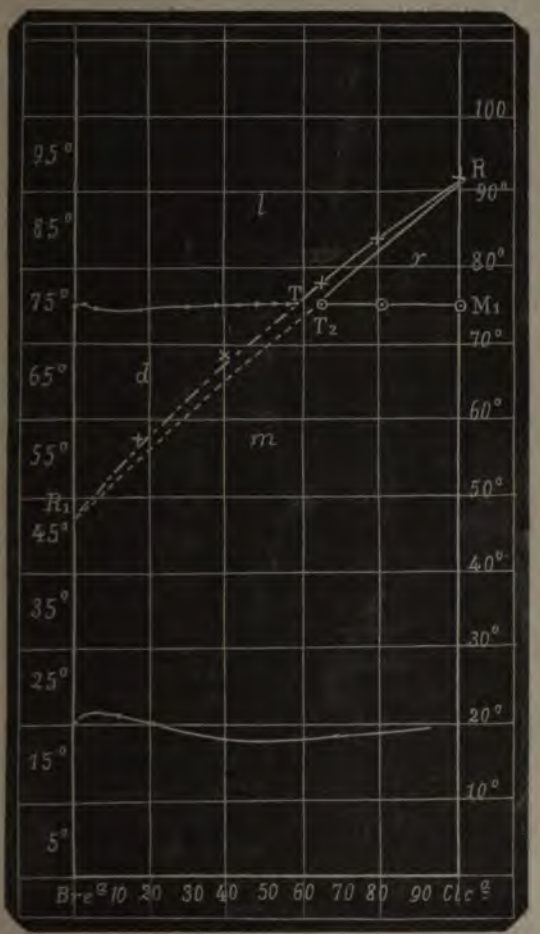


FIG. 1

Portando come ordinate le temperature e come ascisse le con-
azioni in peso (ho creduto inutile in questo calcolare le con-
azioni in molecole), si ha la curva MT della fig. 1; l'anda-
o di questa curva di congelamento si può veder meglio nella
fig. 1 in basso, dove la curva è rappresentata in iscala di-
.

Il comportamento della clorocanfora con la bromocanfor reso più chiaro dalla fig. 2 nella quale ho rappresentato sche ticamente l'andamento delle varie curve.

Come si vede, le miscele che contengono da 0 a 10 % di rocanfora hanno punti di congelamento lievemente più fele

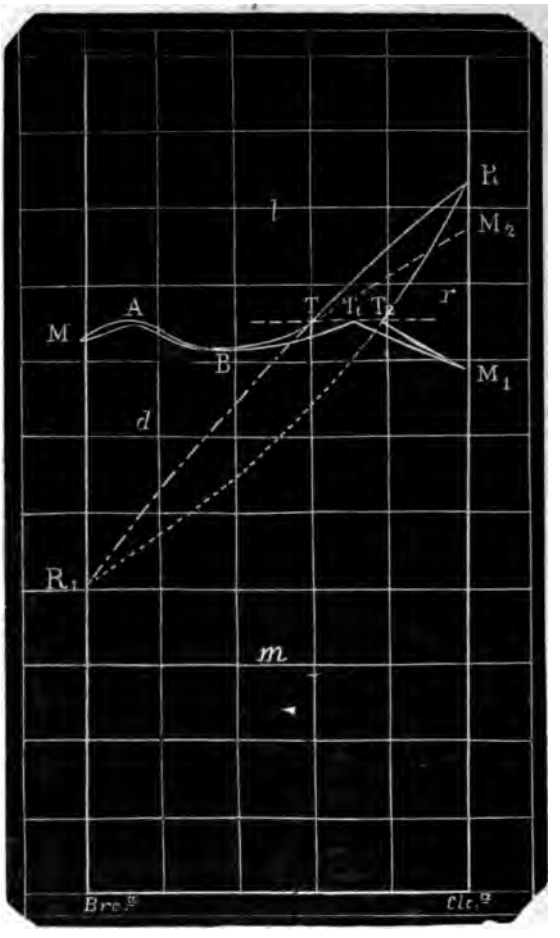


FIG. 2.

della bromocanfora pura; aumentando ulteriormente le qua della clorocanfora le temperature di congelamento diminui sino alla concentrazione di circa 10 % di clorocanfora, dopo di nuovo aumentano regolarmente fino al punto di massi Un tale comportamento, per quanto strano, non è però co

tto dalla teoria; e benchè gli innalzamenti delle temperature di ngelamento delle miscele che contengono meno del 10 % di clocanfora, rispetto al punto di congelamento della bromocanfora, ano assai piccoli, non si può tuttavia dubitare della loro esienza, poichè li verificai più volte.

Esperienze quantitative. — Data la novità del caso, non era enza interesse la conoscenza della curva coniugata a quella di ongelamento sopra descritta; importava cioè determinare la comosizione delle soluzioni solide che si separano dalle miscele liuide. Perciò eseguii due separazioni di cristalli misti con l'aparecchio di Van Bijlert, determinai nel seguente modo la comosizione dei cristalli separati.

Col metodo di Carius, partendo da gr. 0,3-0,4 di cristalli otenevo una miscela di cloruro e bromuro d'argento; dal peso di uesta si poteva già dedurre il rapporto fra cloro e bromo, e però a composizione della miscela: ma con questo metodo gli errori l'analisi influiscono eccessivamente sui risultati. La precisione raggiunta è assai maggiore quando si riduca una porzione della miscela di cloruro e bromuro d'argento, ad argento metallico; feci tale riduzione introducendo la miscela in un tubetto pesato di vetro infusibile, poi riscaldando e facendovi passare una corrente di idrogeno elettrolitico. Dal peso dell'argento ottenuto si calcola il rapporto fra cloro e bromo e quindi quello fra clorocanfora e bromocanfora.

Un errore di 0,10 % nell'argento porta una differenza di circa 1,60 % nella concentrazione della bromocanfora.

Ecco i risultati ottenuti:

Miscela iniziale		Cristalli separati gr.	Miscela AgCl+AgBr analizzata gr.	Ag ottenuto	Composizione dei cristalli separati (Bromocanfora %)
Bromocanfora %	gr. di miscela impiegati				
83,61	13,5	1,2	0,1870	0,1136	80,58
60,00	9,0	0,85	0,2600	0,1683	58,00
			0,2630	0,1700	

È dunque evidente che la curva coniugata MT si mantiene vicinissima alla curva di congelamento.

Inoltre l'andamento di tale curva coniugata si può anche pre-

vedere teoricamente; applicando alla curva di congelamento MT il principio di Gibbs [1] che in ogni sistema in equilibrio a pressione determinata è stabile quella fase che ha il minor potenziale termodinamico, non riesce difficile vedere che la curva coniugata deve risultare tangente alla curva di congelamento tanto in A quanto in B (fig. 1). In altri termini in quei punti si debbono separare dal liquido miscele cristalline della stessa composizione delle rispettive miscele liquide.

Fenomeni di trasformazione. — Prima di procedere oltre, occorreva rendersi conto della vera natura della trasformazione che subisce la clorocanfora prima di fondere. Intanto cercai di determinare con esattezza il punto di trasformazione; si mostrarono inadatti a quest'uopo il metodo dilatometrico e il metodo termico. Assai bene si presta invece quello basato sulla velocità di trasformazione. Consiste nell'osservare in uno dei soliti tubetti che servono per misure di velocità di cristallizzazione, immerso in un bagno, con quale velocità proceda la trasformazione dell'una modificazione nell'altra. Facendo l'esperienza a varie temperature in vicinanza del punto di trasformazione, si arriva a trovare una temperatura, alla quale le due modificazioni rimangono stazionarie l'una di fronte all'altra, poichè la velocità di trasformazione (U. G.) è diventata nulla. Questo è evidentemente il punto di trasformazione.

Per la velocità di trasformazione ottenni i seguenti valori:

Temperatura del bagno	U. G. mm. per 1'	*Osservazioni*
75,0°	0.0	—
74,0	12	Nessun germe spontaneo
73,0	34	» » »
71,5	82	» » »
67,0	600	» » »
63,5	1250	» » »
60,0	2100	» » »
50,0	Non meno di 2400	Germi

[1] Come ha fatto già Roozeboom in casi simili (Zeitschr. für physik. Ch., XXX, 385).

Queste misure si riferiscono alla velocità di trasformazione
a forma stabile ad alta temperatura nella forma monoclina;
è possibile in questo caso eseguire misure per la trasforma-
e inversa.

Ho tracciato una curva (fig. 3) prendendo per ascisse le tempera-
e per ordinate le U. G.; si vede che il punto di trasformazione
ato è a 75°. In precedenti esperienze (l. c.) avevo trovato un
to di trasformazione più basso (circa 70°): ciò dipendeva forse

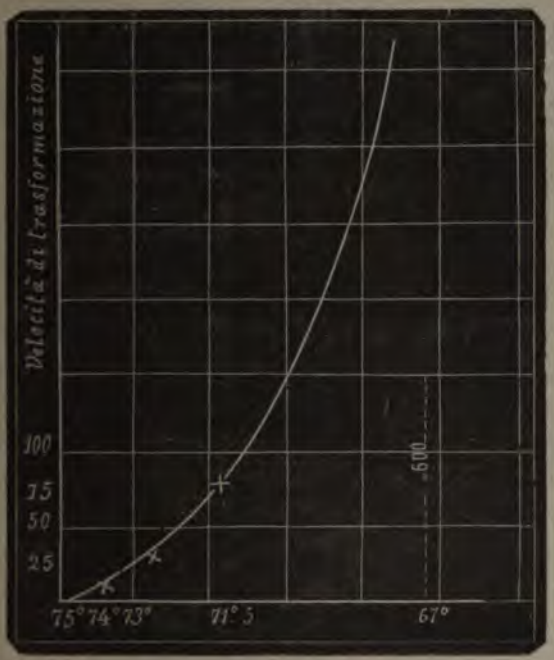


Fig. 3.

a non completa purezza della clorocanfora allora impiegata
forse conteneva un po' di canfora. Non è escluso infatti che
anfora possa dare soluzioni solide con la clorocanfora, e quindi
ssarne il punto di trasformazione.

Oltre a ciò, occorreva sapere di che natura fosse la modifica-
e stabile sopra 75°; per vedere se la sostanza era cristallina
ercai il punto di congelamento tra 90° e 95°, ma senza alcun
tato; ne conclusi che, o la sostanza non era cristallina, op-
possedeva un calore di fusione tanto piccolo da rendere im-

possibile qualsiasi misura termometrica. Per decidere la questione mi rivolsi al chiarissimo prof. E. Artini, il quale da un accurato esame microscopico dedusse che al disotto di 91° – 91,5 la clorocanfora cristallizza in begli scheletri monometrici; non è possibile ottenere qualsiasi soprafusione, ciò che, insieme all'aspetto jalino che assume la sostanza a pochi gradi sotto il punto di fusione, mi aveva fatto supporre trattarsi di una modificazione amorfa o gelatinosa. Io stesso ho poi constatato a temperature poco inferiori al punto di fusione, la formazione di questa modificazione cristallina, dotata di non grande velocità di cristallizzazione e di notevole numero di germi o centri spontanei di cristallizzazione. La trasformazione che ha luogo a 75° consiste nel passaggio da questa forma monometrica a quella monoclina, o viceversa; si può *sopraraffreddare* al disotto di 75° (anche fino a 50°) la clorocanfora monometrica, ciò che mi permise di fare le già descritte misure di U. G.

La clorocanfora è dunque dimorfa enantiotropa.

Ciò posto determinai le temperature di trasformazione di alcune miscele con bromocanfora. Così una miscela che contiene il 20 % di bromocanfora si trasforma a 75°,3; una miscela al 35 % si trasforma a 75°,6. Miscele che contengono più del 40 % di bromocanfora fondono senza trasformarsi.

Nelle esperienze finora eseguite si hanno esempi di sostanze che abbassano il punto di trasformazione di altre con le quali danno soluzioni solide; qui si ha al contrario un piccolo innalzamento del punto di trasformazione. Questo caso è perfettamente analogo a quello degli innalzamenti termometrici dei punti di congelamento nei casi di formazione di soluzioni solide con coefficienti di ripartizione maggiori dell'unità.

Seconda curva di congelamento. — Per stabilire come si comporta la bromocanfora con la clorocanfora monometrica, e non potendo eseguire per ragioni già dette esperienze crioscopiche, mi limitai ad osservare i punti di fusione di varie miscele col metodo comune.

Miscela Bromocanfora %	Punto di fusione	*Osservazioni*
0.0	92°	Le varie miscele fondono nettamente
20	84	
40	78	
60	69	Punto di fusione labile
83	58	» » »

Si vede che questa seconda curva di congelamento va ad incontrare la prima descritta; ma, ciò che più interessa, *questa curva può essere realizzata completamente*. Difatti le miscele che contengono più del 40 % di bromocanfora sono stabili soltanto nella forma monoclina; ma possono essere anche ottenute nella forma monometrica allo stato labile sopraraffreddandole allo stato liquido avendo cura di evitare la presenza di germi monoclini. Si possono anche osservare i punti di fusione labili di tutte queste miscele, anche di quelle che contengono pochissima clorocanfora. Inoltre il prof. Artini è riuscito sopraraffreddando la bromocanfora pura, a ottenerla qualche volta nella forma monometrica corrispondente alla forma superiore della clorocanfora; non potè però determinare con sicurezza il punto di fusione labile. Tale punto tuttavia è probabilmente a 45° — 46°.

Io pure potei osservare lo stesso fenomeno; la bromocanfora è dunque dimorfa monotropa e la sua forma labile monometrica dà una serie continua di cristalli misti con la forma monometrica della clorocanfora. La curva coniugata a quella di congelamento RTR_1, si deve ritenere le si mantenga sempre vicinissima, poichè tutte le miscele monometriche fondono assai nettamente, ciò che sta a dimostrare che nel passaggio dallo stato solido a quello liquido si hanno delle variazioni minime nelle concentrazioni.

Misure di K. G. e U. G. — Le seguenti misure si riferiscono alla velocità di cristallizzazione di alcune miscele monocline e alla velocità di trasformazione di miscele monometriche in monocline; analoghe misure ho fatto pei componenti puri.

Miscela Bromocanfora %	Sopraraffreddamento		Osservazioni
100	23°	K. G. 1900	Germi
96,8	23	» 2100	»
83	21	U. G. 2140	Nessun germe
»	23	» 2700	Qualche germe
»	21,5	» 2750	Germi

Miscela Bromocanfora %	Sopraraffreddamento	U. G.	Osservazioni
35	17°	2400 circa	Germi
—	23	3000 »	»
30	23	2400 »	»
Clorocanfora pura	25	2400 »	»

Sebbene non si possano determinare con sicurezza i massimi di K. G. e U. G., si può ritenere accertato che le varie miscele hanno rispettivamente una K. G. e una U. G. superiori a quelle dei componenti puri.

Riassumendo, l'esperienza dimostra che clorocanfora e bromocanfora sono *completamente isodimorfe*, cioè danno *due serie distinte di cristalli misti in tutti i rapporti*, gli uni monoclini, gli altri monometrici. Esiste un punto triplo (TT_1T_2) a 75°,6 nel quale coesistono il liquido, cristalli monoclini e cristalli monometrici, i quali tutti contengono intorno a 40 % di bromocanfora, poichè dai dati ottenuti risulta che sono assai vicini i punti T, T_1, T_2 (vedi fig. 1). In T convergono le curve di congelamento MT, M_2T e RT. La M_2T è una curva labile che non ho potuto osservare; essa sarebbe costituita dai punti di fusione delle miscele enantiotrope, le quali come tali dovrebbero avere i punti di fusione più elevati dei punti di trasformazione situati sulla M_1T_2; nel punto T_2 si tagliano la curva coniugata RR_1 e la curva di trasformazione M_1T_2. Nel campo *l* si hanno miscele liquide, in *r* cristalli misti monometrici, in *m*, cioè al disotto della linea MTM_1, tutte le miscele sono allo stato di soluzioni solide monocline: inoltre al disotto di $R_1T_2M_1$ tutte le miscele possono esistere allo stato labile in forma monometrica. Il sistema presenta ancora queste particolarità: che tutte le miscele sono dimorfe: nel punto multiplo si ha il passaggio da miscele dimorfe monotrope a miscele dimorfe enantiotrope.

Dal quadro precedente risulta che il sistema costituito da clo-
ıfora e bromocanfora è uno di quelli previsti dal Roozeboom [1]
ora non verificati sperimentalmente: soltanto che il Rooze-
ı ha limitato le sue considerazioni ai tratti stabili delle curve
ngelamento e coniugate, mentre io ho potuto osservare com-
mente la curva RR_1. Questo fatto costituisce a mio parere
ragione per ritenere che nei casi di isodimorfismo si debbano
nere curve di congelamento e curve coniugate *complete*, e
che per le curve stesse non si debbano considerare soltanto
tti stabili AP e BP (vedi fig. 4) che vanno dai punti di fu-

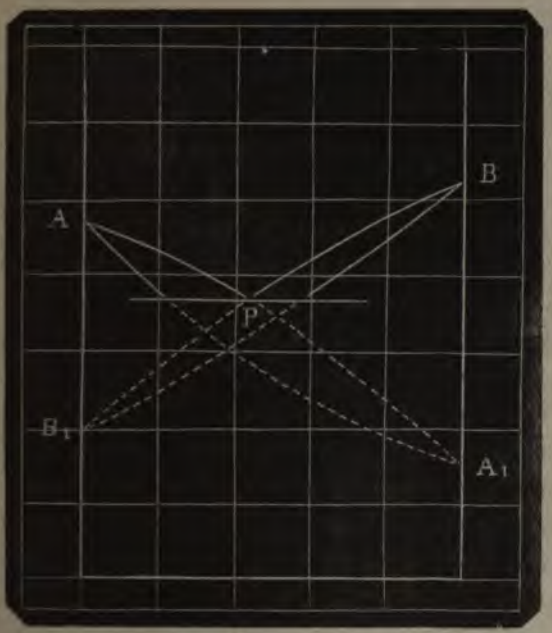


FIG. 4.

e al punto crioidratico, ma anche quei tratti labili, che pro-
lmente spesso si potranno realizzare, e che vanno da quel
o ai punti di fusione A_1 e B_1 delle corrispondenti modifica-
polimorfe. Tali punti di fusione saranno sempre labili, mentre
e varie modificazioni potranno avere o no un campo di sta-

Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen, Zeitschr. für physik. Ch. XXX, 426,

bilità a seconda che si tratti di dimorfismo monotropo o enantiotropo. In altri termini si dovrebbe ritenere che nei casi di isodimorfismo, alla forma propria di ciascun componente corrisponda una forma labile o no assai simile dell'altro, colla quale è possibile la miscibilità completa allo stato solido. Perciò ho disegnato come curve continue le AA_1, BB_1; le rispettive curve coniugate avranno con quelle comuni gli estremi.

Nella Nota che segue descrivo un altro caso che viene a confermare ciò che ora ho esposto.

Bologna, Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, maggio 1904.

Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora.

Nota II di MAURIZIO PADOA.

Le esperienze descritte nella Nota precedente furono eseguite con clorocanfora e bromocanfora destrogire, ottenute dalla canfora comune. Mi è sembrato non privo d'interesse vedere se ed in qual modo poteva differire il comportamento della bromocanfora levogira con la clorocanfora destrogira. Si poteva pensare ad esempio che queste due sostanze potessero dare un composto racemico di carattere speciale, combinandosi molecola a molecola [1]. Neppure era da escludere la formazione di cristalli misti, che venne già ammessa per alcuni stereoisomeri [2].

La bromocanfora levogira venne preparata dalla l-canfora gentilmente fornitami dalla Casa Schimmel e C°; la l-bromocanfora ha naturalmente le stesse proprietà del corpo destrogiro e come quello è dimorfa monotropa. La forma labile è monometrica e fonde a circa 46°; quella stabile è monoclina e fonde a 75°. Della natura del dimorfismo della clorocanfora ho dato notizia nella Memoria precedente.

I dati che seguono, riferentisi ai punti di fusione e di tra-

[1] Küster (Berichte XXXI, 1853) ritiene assai probabile che un tal caso si verifichi. — Centverszwer (Zeitschr. für physik. Ch. XXIX, 723) ha tentato di verificare la cosa sperimentalmente, ma senza risultati concludenti.

[2] Vedi, ad esempio, Kipping e Pope, Journ. Chem. Soc., 71, 993.

sformazione delle varie miscele di l-bromocanfora e l-clorocanfora, li ottenni osservando le sostanze in un sottile tubetto immerso in un bagno d'acqua; ho sempre tenuto conto delle temperature alle quali le rispettive fusioni o trasformazioni erano avvenute in modo completo.

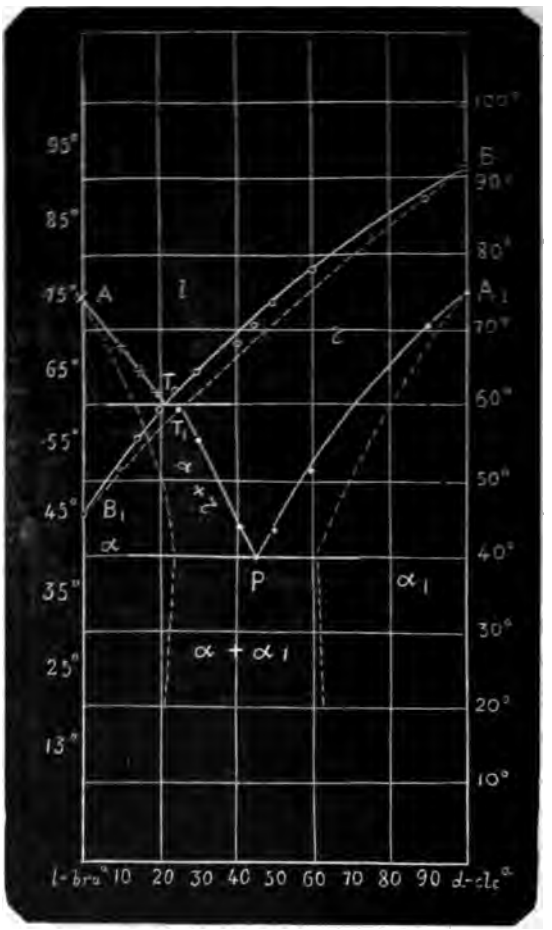
l-bromocanfora su 100 gr. di miscela	Punti di fusione		Punti di trasformazione
	Forma monoclina	Forma monometrica	
100	75°	circa 46°	—
90	68	52	—
85	65	56	—
80	62	59,5	—
75	—	62,5	59°-60°
70	—	65	56
60	—	68	44
55	—	71	40
50	—	74	43-44
40	—	78	52
10	—	87,5-88	71
d-clorocanfora pura	—	92	75

Nelle miscele che contengono meno dell'80 % di l-bromocanfora, la forma monoclina cristallizza dal liquido con velocità piccola; la velocità di trasformazione della forma monometrica in monoclina è notevole nelle miscele che contengono più dell'85 % di l-bromocanfora; decresce assai aumentando la quantità di d-clorocanfora.

I cristalli monoclini nelle miscele che contengono meno dell'85 % di l-bromocanfora, si formano a stento dai monometrici, e soltanto a freddo; le miscele monometriche cristallizzano tutte dal loro liquido presentando un numero notevole di germi spontanei di cristallizzazione ed una velocità mediocre ma uguale a quella della clorocanfora pura. Inoltre questi cristalli misti monometrici fondono tutti assai nettamente, e però si deve ritenere che per essi il coefficiente di ripartizione fra la fase liquida e la solida sia assai vicino all'unità.

I precedenti dati mi hanno servito a tracciare col solito me-

vido un diagramma (vedi figura), in cui ho anche segnate pu
teggiate le curve non osservate, ma di cui è facile prevedere l'
esistenza e l'andamento. Si tratta, come si vede, di un caso di is
dimorfismo preveduto, come l'altro già descritto, da Roozeboom (
salvo i tratti labili.



Le due sostanze danno una serie continua di cristalli m
nella forma monometrica (curva BB, e coniugata); di questi c
stalli sono stabili quelli che contengono meno di 78 % di l-bro
canfora, e labili gli altri. Inoltre si ha una serie discontinua

(¹) Zeitschr. für physik. Ch. XXX, 427. fig. 19.

cristalli misti monoclini (curva di fusione AT e curva di trasformazione A_1P): ciò è confermato anche dalle osservazioni fatte sulle velocità di trasformazione [1].

Ciò che distingue questo caso da quelli finora osservati è (oltre che la esistenza della curva labile TB), la formazione di una serie discontinua di cristalli misti, i quali tuttavia sono della stessa forma monoclina. Ciò si deve al fatto che le forme monocline dei due componenti sono quasi perfettamente identiche [2]. Le varie forme di soluzioni solide sono distribuite nei vari campi delimitati dalle curve descritte; α è il campo dei cristalli monoclini ricchi in l-bromocanfora; α_1 è il campo dei cristalli pure monoclini ricchi in d-clorocanfora. In r si hanno soluzioni solide monometriche; in $\alpha + r$ e in $\alpha + \alpha_1$ si hanno conglomerati delle varie forme cristalline. Le soluzioni solide monometriche si possono ottenere labili a basse temperature, e ciò tanto più facilmente quanto maggiore è il loro contenuto in d-clorocanfora.

In T si ha un punto multiplo dove coesistono il liquido e le forme cristalline α ed r; P è un altro punto multiplo in cui coesistono cristalli α, α_1 ed r.

Da quanto precede si vede che fra queste due sostanze non si forma alcun composto racemico. Piuttosto, stando alla nomenclatura adottata per gli antipodi ottici, si può dire che la l-bromocanfora e la d-clorocanfora danno dei cristalli misti pseudoracemici.

La miscela inattiva, che contiene 39,12 % di bromocanfora levogira è infatti omogenea al di sopra di 53° (vedi figura).

Con ciò rimane dimostrato che quelle relazioni che intervengono fra antipodi ottici, si possono anche verificare fra i rispettivi cloroderivati destrogiri e bromoderivati levogiri, o viceversa; oltre al Cl e al Br si potranno ugualmente considerare altri gruppi sostituenti isomorfogeni. Il fatto che nel caso descritto si abbiano cristalli misti pseudoracemici in luogo di un composto racemico, è facilmente comprensibile quando si consideri che nei derivati dalla canfora si osserva generalmente che gli antipodi ottici tendono a

[1] Sul significato di queste osservazioni vedi altra Nota nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1904, I, 329.

[2] Le misure cristallografiche, che ho riportato nella precedente Nota, si riferiscono ai due corpi destrogiri; ma valgono anche evidentemente pei loro antipodi ottici.

dare soluzioni solide piuttosto che corpi racemici. Mi propongo di tentare di realizzare quest'ultimo caso con altri derivati.

Farò osservare per ultimo che la natura dell equilibrio descritto suggerisce considerazioni analoghe a quelle fatte nella precedente Nota, riguardo ai tratti labili delle curve di congelamento nei casi di isodimorfismo.

Bologna, Istituto chimico della R. Università, giugno 1904.

L'idrogeno solforato liquido come solvente.

Nota preliminare di U. ANTONY e G. MAGRI.

(Giunta il 7 agosto 1904).

In questi ultimi tempi la teoria di Arrhenius è stata forte incentivo di molti lavori che hanno contribuito per una buona parte al prodigioso sviluppo della fisico-chimica. Hanno acquistato quindi grande importanza gli studi di conducibilità elettrica, di dissociazione e di reazioni chimiche, che sono stati intrapresi in solventi diversi dall'acqua. La letteratura concernente i solventi organici ed inorganici è già considerevole e non sta qui a noi il riassumerla; fra i solventi inorganici è stato compreso pure l'idrogeno solforato liquido, di cui abbiamo intrapreso uno studio particolareggiato.

Per quanto sia interessante lo studio degli elettroliti in soluzione in liquidi diversi dall'acqua, come verifica delle leggi fisico-chimiche che sono state fino ad ora emesse, pur non sono da abbandonarsi affatto le proprietà del liquido in studio come solvente in sè, e devesi dare molta importanza al comportamento chimico di esso rispetto alla sostanza disciolta, all'attitudine cioè che le sostanze disciolte hanno di entrare in reazione sia con altre, nello stesso solvente, sia col solvente stesso.

A vero dire le ricerche in questo senso fatte in gas inorganici liquefatti, sono oltremodo scarse, per la difficoltà di preparare i gas puri, di liquefarli, e di avere apparecchi che offrano il modo di sperimentare senza interruzione su gran numero di sostanze.

Tuttavia, se si osserva lo scarso numero di sostanze cimen-

tate, e l'ancora più scarso numero di reazioni cercate, la considerazione dei pochi fatti osservati fa emergere l'immensa importanza che tale studio può portarci come istruzione filosofica e pratica. Collo studio dei gas liquefatti si è potuto osservare che a -200^0 le più forti affinità vengono meno, ed i corpi più attivi sovente divengono inerti; pur tuttavia fluoro solido ed idrogeno liquido a -258^0 si combinano con esplosione (1).

Molti gas liquefatti si sono mostrati dissocianti, molti altri no; nei primi si sono presentate diverse reazioni, anche nei secondi però possono determinarsene, ciò che può portare a concludere che le reazioni possono avvenire non solo fra ioni, ma ancora fra molecole. Di quest'ultimo fatto ne abbiamo numerosi esempi in chimica organica. Appunto in vista di ciò, ci siamo accinti ad uno studio sull'idrogeno solforato liquido come solvente.

L'idrogeno solforato liquido alla temperatura ambiente fu cimentato, come solvente, per la prima volta da Schilling (2), e, dietro i suoi risultati, senz'altro ascritto ai dissolventi non dissocianti. La nota di Schilling, essendo l'unico lavoro che questa nostra memoria riguarda, e differendo da esso le condizioni di esperienza e quindi i risultati, teniamo a riportarlo integralmente.

« In vista del comportamento analogo, sotto molti rispetti, « dell'ossigeno e dello solfo, pare quasi probabile che l'idrogeno « solforato allo stato liquido, possa, come l'acqua, possedere le pro- « prietà di ionizzare sostanze in soluzione.

« È più difficile sperimentare coll'idrogeno solforato liquido, « data la difficoltà di averlo in tale stato, che coll'ammoniaca li- « quida recentemente provata.

« La liquefazione di sufficiente quantità di gas per servire « da elettrolite, era stata compiuta a temperatura ambiente nel- « l'apparecchio di compressione di Pictet previa aggiunta nel tubo « di alcuni grani di cloruro potassico. La colonna di mercurio « che chiude il tubo, serve da elettrodo, ed un filo di platino in- « trodotto nel tappo del tubo serve per l'altro elettrodo. Il sale si « discioglie ben presto, ma quando il liquido è tutto raccolto nel « tubo, stabilendo le comunicazioni, non pare che sia conduttore.

(1) Moissan e Dewar, Comp. Rend., 136, 641, 1903.
(2) Amer. Chem. Journ., 1901, pag. 383.

« Il liquido formatosi esercita un'azione considerevole sopra la « superficie del mercurio e temendo che questo venga a coprirsi « di solfuro e formi uno strato isolante, sono stati usati due elet- « trodi di platino pure con risultato negativo.

« Un galvanometro sensibilissimo tipo Wheatstone, inserito « nel circuito non mostrò nessuna deviazione anche con l'impiego « di una batteria di 40 volta. Una prova fatta usando come elet- « trodo un filo di ferro ha mostrato una azione più vigorosa sul « ferro ».

Schilling parti dal concetto che, data l'analogia fra solfo e ossigeno, i composti H^2O e H^2S debbano comportarsi nella stessa maniera come solventi.

Solfo e ossigeno infatti formano un gruppo naturale assieme al selenio e al tellurio, e come tali hanno molta analogia fra di loro; inoltre in molti composti possiamo sostituire solfo ad ossigeno e viceversa.

Tuttavia se andiamo a considerare i composti H^2O e H^2S ci accorgiamo che una certa differenza deve esistere fra loro. Infatti l'affinità dell'ossigeno per l'idrogeno è maggiore che fra solfo e idrogeno; questa la principale cagione di differenza; e così mentre la combinazione H^2O è stabile, la combinazione H^2S è meno stabile, e mentre l'acqua può essere un ossidante, l'idrogeno solforato in molti casi è un riducente: precisamente come l'acido cloroidrico e l'acido iodoidrico, di cui il primo è un ossidante, l'altro un riducente.

Ottenimento del gas idrogeno solforato, depurazione ed essiccamento.

Il gas idrogeno solforato, che a noi occorreva in gran quantità, veniva preparato in un generatore di grandi dimensioni AB (v. Tav. I) facendo reagire acido solforico su solfuro ferroso fuso. L'impurità maggiore che esso gas può contenere e che avrebbe potuto portare qualche errore ai nostri risultati è l'idrogeno arsenicale. Varii metodi per togliere tale impurità dall'idrogeno solforato furono escogitati; così Lenz [1] lava l'idrogeno solforato in

[1] Zeit. Analit. Chem., 22, pag. 393, 1883.

una serie di recipienti scaldati a 70° e contenenti acido cloridrico diluito, ma Hager [1] trova questa purificazione insufficiente. Pforden [2] dirige il gas da purificarsi su dei pezzi di polisolfuro potassico scaldato a 350°, Jacobsen [3] lo purifica facendolo passare su dell'iodio che trasforma l'idrogeno arsenicale in ioduro d'arsenico. Moissan [4] sottomette il gas all'azione refrigerante dell'aria liquida in due operazioni distinte:

1ª. *Disseccamento*, che consiste nel raffreddare diversi ambienti a — 50° facendo circolare il gas in modo che un litro passi in dieci minuti.

2ª. *Purificazione*, per togliere aria ed altri gas sviluppatisi per reazioni accessorie. Questa operazione consiste nel solidificare l'idrogeno solforato mediante un forte raffreddamento ed applicare una pompa a vuoto per togliere tutta l'aria e poi procedere alla distillazione dei corpi condensati raccogliendo il gas che si sviluppa a punto d'ebollizione costante.

Il metodo di depurazione e di essiccazione del gas era da noi nella seguente maniera praticato.

Il gas svolto dall'apparecchio generatore passa dapprima in un grande pallone di vetro C, il quale serve di salvaguardia agli altri apparecchi susseguenti nel caso che, tardando la reazione dell'acido solforico sul solfuro ferroso, od anche, per l'esaurimento della soluzione di tale acido, abbia a passare il liquido in tutti gli altri recipienti. Nel caso che si verifichi tale passaggio di liquido si fa uso del sifone D che serve a togliere il liquido che eventualmente sia giunto in C.

All'uscire da C, passando pel tubo *e*, il gas penetra nella colonna E in cui sopra della pomice, a strati è sparso dell'iodio. Seguono poi quattro bocce di lavaggio F F′ F″ F‴ contenenti dell'acqua distillata che vien di sovente cambiata mediante sifoni applicati ad ogni singola boccia. L'idrogeno solforato, incontrando, nella colonna E, l'iodio, cede a questo l'idrogeno arsenicale che eventualmente può contenere, allo stato di ioduro di arsenico. Parte dell'iodio vien trasportato al di là di questa colonna e per-

(1) Pharmac. Central Halle, 25, pag. 213, 1884.
(2) Ber. Chem. Gesell., 17, pag. 2897, 1884.
(3) Ber. Chem. Gesell., 20, pag. 1999, 1887.
(4) Comp. Rend., 137, pag. 363, 1903.

viene coll'idrogeno solforato nelle bocce di lavaggio dove mercè la presenza dell'acqua reagiscono fra loro a dare solfo ed acido iodoidrico che rimane nella soluzione. Così depurato il gas attraversa un lunghissimo tubo di piombo G raffreddato con una corrente d'acqua fredda e qui lascia la maggior parte del vapore acqueo, il quale condensato viene a raccogliersi nel recipiente H. Da questo recipiente il gas penetra prima in una serie di 8 colonne I, I', I'', ... I^{VII} in cui è contenuto del cloruro calcico granulato, poi in un'altra serie di 8 colonne N, N', N'' .... N^{VII} e O le quali contengono su della pomice dell'anidride fosforica. Le colonne M ed N contengono della lana di vetro destinata a trattenere le sostanze che possono essere trasportate via meccanicamente. Nella tavola è stata dimenticata la comunicazione fra N e O. Uscito da questi apparecchi il gas penetra in un'ultima colonna P, la quale contiene dei pezzetti di sodio (1).

I. Liquefazione.

Dall'ultima colonna P contenente sodio, l'idrogeno solforato entra e circola nel serpentino di vetro S (Tav. II) il quale è contenuto in un recipiente pure di vetro N a doppia parete, e nella cui intercapedine è fatto il vuoto, vale a dire un apparecchio simile a quelli di Dewar.

Questo serpentino viene fortemente raffreddato ponendo nella cavità del Dewar una mescolanza di alcool metilico e neve di anidride carbonica ottenuta coi metodi ordinarii. La neve è aggiunta via via secondo il bisogno, servendo un termometro, immerso in tale mescolanza, ad indicare il momento opportuno di tale aggiunta.

Immediatamente sotto questo primo Dewar N è posta, me-

(1) A tutta prima sembrerebbero esagerate queste misure di precauzione nell'essiccare un gas che di per sè è poco avido d'acqua; e tanto più ove si pensi che Olszewski (Bull. de l'Acc. de Krakau, 1890) nello stabilire il punto di ebollizione di tal gas pur ottenendolo con acido solforico e solfuro ferroso, si contenta di asciugarlo dopo averlo semplicemente lavato con acqua e senza preventiva depurazione, col farlo penetrare attraverso poche colonne con cloruro calcico.

L'opportunità dei trattamenti descritti deriva dal fatto che l'idrogeno solforato gassoso trattiene con molta energia il vapor d'acqua, talchè è sommamente difficile poterlo asportare completamente, e tanto più se la quantità di gas scorrente nell'unità di tempo è abbastanza rilevante.

diante un anello e un tappo di sughero, una cassula metallica portante un cannello di scolo nella parte inferiore e destinata a raccogliere l'acqua che per l'umidità dell'aria si condensa sul recipiente. Il cannello S che fa seguito al serpentino e che si prolunga al di sotto del recipiente N, penetra in un buon tappo di sughero bene imparaffinato e che è adattato su di un altro Dewar P' della capacità di un litro circa. Da questo tappo passano inoltre:

1° Un cannello di vetro *b' b'* portante un robinetto *b'*, cannello che termina in un tubo T cui come vedremo sono collegati altri simili tubi. Questo cannello di vetro *b' b'* è destinato a lasciare libera uscita al gas idrogeno solforato che non si è liquefatto nel serpentino S e a quello che evapora dal liquido contenuto in P'. Il tubo T che raccoglie, come abbiam detto, i cannelli che asportano il gas eccedente termina dalle due parti estreme con tre colonne contenenti anidride fosforica. Queste colonne son destinate a trattenere l'umidità che il gas potrebbe richiamare nell'interno dei singoli apparecchi. Al gas che esce da queste colonne si dà fuoco dalla parte di una serie, mentre dall'altra parte si lascia sfuggire tal quale, e si regola in modo che l'anidride solforosa che formasi per la combustione dell'idrogeno solforato nell'aria reagisca il più completamente possibile con quello uscente dall'altra serie di colonne, per impedire che l'idrogeno solforato si sparga nell'ambiente.

2° Un cannello M con robinetto O penetra pure nel tappo in discorso, ed è un grosso tubo di vetro il cui rubinetto O ha il foro interno cieco da una parte e del diametro del tubo stesso, il quale, tutto assieme costituisce un dispositivo per gettare nell'interno, a volontà e senza che mai abbiasi comunicazione coll'esterno, dei pezzettini di sodio destinati a togliere completamente l'acqua dal liquido.

3° Un ultimo cannello pure di vetro, b'', b'', passa pel tappo e penetra nel Dewar P' interrotto in b'' da un robinetto. Questo cannello continua poi in un serpentino S'' racchiuso in un Dewar N' analogo ad N.

4° Passano ancora attraverso il tappo di sughero bene isolati con ebanite due grossi fili comunicanti colla spirale di filo di ferro Q, i quali terminano ai poli di una batteria di accumulatori intercalatovi ben inteso un reostato.

Il collo del pallone P′ è inoltre attorniato da una ghiera di vetro V della forma disegnata e tenuto aderente al Dewar mediante il tappo R. Sopra questo tappo R si versa del mercurio a far chiusura, poi colasi della paraffina al di sopra del mercurio stesso a formare lo strato Z. Questa chiusura garantisce perfettamente il liquido contenuto in P′ dal richiamo dell'umidità esterna.

Il modo di funzionare di questo apparecchio si comprende facilmente. Il gas depurato, come abbiam detto, penetra nel serpentino S fortemente raffreddato (circa — 70°), là si condensa e cade nel pallone P′ dal tubo S. Nel frattempo il robinetto b″ è chiuso, mentre è aperto b′ talchè il gas non condensato, o quello che evapora dal liquido può escire liberamente per T′. Raccolta una certa quantità di liquido, gettansi dei pezzettini di sodio pel tubo M ed attendesi un poco. Dopo ciò si interrompe la corrente di gas che viene in S, si interrompe la comunicazione con T e si apre b″. Il liquido contenuto in P′ evapora lentamente e non potrebbe essere rapidamente liquefatto nel secondo serpentino S″, talchè è opportuno l'uso della spirale R la quale viene riscaldata dalla corrente generata dagli accumulatori di cui abbiam fatto parola; il riscaldamento, e quindi l'ebollizione del liquido sono regolati mediante opportuno reostato.

Devesi osservare che le ultime traccie d'acqua sono completamente trattenute nel serpentino S; infatti il sodio quasi mai reagisce col liquido ottenuto da questa prima condensazione; è solo in presenza di traccie di acqua che notasi l'azione del sodio.

Riepilogando, nell'apparecchio della Tav. II si produce dell'idrogeno solforato liquido, il quale per eccesso di precauzione viene asciugato con sodio metallico e quindi fatto ridistillare.

II. Liquefazione.

Il gas che distilla nel modo anzidetto dal liquido contenuto in P′ esce per b″ e b″ e penetra nel serpentino S″ contenuto nel Dewar N′ analogo in tutto al serpentino S e al recipiente N della Tav. II. Il raffreddamento di tal serpentino si fa colla solita miscela.

Immediatamente sotto al serpentino S″ (Tav. III) trovasi pure una cassula metallica J‴ destinata a raccogliere l'umidità che si

condensa sulle pareti esterne di N'. Il prolungamento di S" penetra in un buon tappo di sughero che va a far chiusura sul pallone P" a doppia parete. Per questo tappo passano inoltre e penetrano nel Dewar P":

1° Un cannello, d' d', terminante al tubo T di cui abbiamo già tenuta parola ed intercalato da due pere di gomma D D le quali aspirano il gas da T e lo comprimono in P".

2° Il tubo b''' b''' col rubinetto b''' e terminante pure in T; questo tubo serve a condurre al di fuori il gas che non si condensa in S" o che evapora dal liquido contenuto in P".

3° Un sifone *a a* il quale giunge sino al fondo del recipiente interno P" e che penetra per la seconda parte piegata ad angolo retto in un altro recipiente P che verrà descritto.

Il tappo di sughero bene imparaffinato, viene perfettamente garantito circa la sua tenuta dalla solita chiusura a mercurio, ottenuta mediante la ghiera V fissata sopra il collo P" con un buon sughero. Al di sopra del mercurio si pratica una gettata di paraffina Z.

Il modo di funzionare di tale apparecchio è il seguente: il gas che evapora dal liquido contenuto in P (della Tav. II) si condensa in S" (della Tav. III) e sgorga liquido in P". Durante questa operazione il cannello b''' b''' ha la comunicazione aperta con T per lasciare libera uscita al gas eccedente. Le due pere DD hanno un sistema di valvole tale che il gas non può fare il cammino dall'apertura *d* in T.

Raccolta una certa quantità di liquido in P" e quando si voglia farlo passare in P, chiudesi il robinetto b''', interrompesi la comunicazione fra i due serpentini S ed S" e si aspira colla pera DD il gas da T per comprimerlo in P". Per tal modo il liquido monta in *a* e penetra in P. L'idrogeno solforato che si ottiene con tale apparecchio è perfettamente asciutto e depurato.

Scopo del presente lavoro — Esperienze.

Ottenuto così l'idrogeno solforato liquido ci siamo proposti di studiare in esso la solubilità di un gran numero di sostanze organiche ed inorganiche, l'innalzamento del punto di ebollizione e la conducibilità elettrica, che eventualmente potessero essere pro-

vocati dalle sostanze che si ponevano nel fluido considerato. Per lo scopo prefissoci, durante le prime esperienze si sottoponevano dei piccoli Dewar cilindrici all'estremità del tubo *a* (Tav. III). In questi Dewar era posta prima la sostanza da cimentare coll'idrogeno solforato liquido, ed inoltre due elettrodi ed un termometro differenziale. Fatte le letture della temperatura e della conducibilità, quando l'eccedenza della sostanza non disciolta era depositata, si decantava il liquido in recipienti graduati in cent. cubici e lavati, per aver così, dopo evaporazione dell'idrogeno solforato e nuova pesata la quantità di sostanza disciolta in quel dato numero di c. c. I Dewar in cui venivano praticate l'esperienze sopra descritte, avevano come al solito, le chiusure salvaguardate dal mercurio ed inoltre i soliti tubi di uscita per il gas in eccesso. Questo metodo per altro presentava un'infinità di inconvenienti e fra gli altri quello che non essendo filtrato il liquido in esame le sostanze in esso poste potevano essere semplicemente sospese come più volte è accaduto. Abbiamo dunque dovuto abbandonare tale metodo per ideare un apparecchio continuo e che non presentasse soverchia difficoltà di manipolazioni. L'apparecchio che andiamo a descrivere serve perfettamente allo scopo, operando, come noi ci siamo prefissi, intorno al punto di ebollizione dell'idrogeno solforato. E *Apparecchio laboratorio* noi l'abbiam denominato perchè in esso avvengono tutte le determinazioni delle costanti che abbiamo misurato.

Questo apparecchio è stato appositamente costruito dà R. Burger e C° di Berlino.

Apparecchio laboratorio.

(V. Tavola IV)

P è un Dewar cilindrico, non argentato, il quale nell'interno, al fondo, è attraversato da un tubicino S funzionante da sifone, e che si prolunga nel recipiente O; si presenta, cioè, come un estrattore Soxhlet. Questo sifone è destinato a togliere dall'interno del Dewar P il liquido che arriva circa alla ripiegatura superiore di detto tubicino.

Avvertiamo subito che con tal sistema non occorre misura diretta e precisa del liquido in P, e che la concentrazione della so-

stanza disciolta nel liquido si ha con maggiore precisione mediante l'uso del recipiente *o*.

Al di sopra di questo Dewar trovasi a far chiusura una ghiera metallica L fissata sul Dewar stesso mediante un buon tappo di sughero *h* bene imparaffinato. La ghiera è d'ottone ed è stagnata nell'interno, poi imparaffinata. Questo coperchio metallico L è forato superiormente da cannelli metallici i quali vengono attraversati dai tubi che descriveremo, e che son tenuti aderenti ai cannelli della ghiera mediante anelli di gomma ben legati poi imparaffinati.

Gli apparecchi che sono fissati a questo coperchio sono:

1° il tubo *a a* che è il prolungamento del cannello *a a* (Tav. III) e che serve a travasare dal Dewar P (Tav. IV) il liquido contenuto in P" (Tav. III).

2° il tubo *b b* che termina al solito tubo centrale T servendo allo scopo già rammentato.

3° due elettrodi *i i* di platino della superficie ciascuno di cm² 6,25, e posti alla distanza di cm. 0,5, sostenuti da due robusti fili di platino, che attraversano un cilindro di ebanite fissato a chiusura sul tappo L. Questi elettrodi fanno capo ad una forte batteria di accumulatori (quelli della illuminazione della città) e sono opportunamente intercalati (come si può vedere nella tav. IV) un voltmetro e un milliamperometro di precisione del tipo Weston Standard.

4° Un cannello di vetro *d* che va a far chiusura sul coperchio L mediante il tappo di gomma *e*, e che termina con un cestello di filo di platino C. Questo cestello è destinato a sorreggere dei piccoli filtri a sacchetto espressamente costruiti dalla casa Schleicher e Schüll di Düren e contenenti la sostanza in esame.

5° Un termometro per basse temperature TT ed un termometro differenziale *t' t'* tipo Walferdin diviso in centesimi, appositamente da uno di noi ideato [1] e costruito da Baudin di Parigi.

Immediatamente al di sotto del Dewar trovasi la solita cassula J'.

Inoltre il prolungamento del cannello penetra in un tappo di gomma cui è fissata una provetta graduata O. Quest'ultimo tappo

[1] Gazz. chim. ital., 34, I, 387.

porta inoltre un cannello *c' c'* con un robinetto *c'* terminante al tubo T ove si radunano tutti i tubi di uscita del gas in eccesso.

Per l'uso del termometro differenziale *t' t'* i due apparecchi delle tavole III e IV erano sostenuti su di un piano mobile intorno ad un asse in modo da poter inclinare o in alto o in basso il prolungamento esterno del termometro *t' t'* portante la graduazione e poter così fare scorrere l'indice di mercurio dal serbatoio in alto al piccolo rigonfiamento posto immediatamente dopo la curvatura (V. memoria citata).

Il modo di adoperare questo apparecchio laboratorio è molto facile e spedito ed è il seguente:

Aperto il robinetto del cannello *b b* si fa penetrare nel modo anzidetto il liquido da P" mediante il cannello *a a* nell'interno del Dewar fin presso la parte superiore del sifoncino S; anche il robinetto *c'* deve essere chiuso. In queste condizioni il termometro normale segna la temperatura del liquido, l'altro termometro si aggiusta alzando opportunamente ed inclinando o a destra o a sinistra tutto l'apparecchio, fino a che siasi arrivati a far rimanere l'indice in una regione della graduazione quando il bulbo del termometro sia immerso nel liquido. Ottenuto ciò, togliesi rapidamente il cestello *c'* e tappasi in *e*, con tappo di gomma: in detto cestello si pone il filtro contenente la sostanza da esaminare coperta da cotone; il tutto ben inteso, accuratamente asciutto. Poi si ripone rapidamente il cestello così carico fino ad essere immerso completamente nel liquido che si agita muovendo il cannello *d* oppure facendo pervenire del gas da *c'* e risalire per il cannello S. Dopo un certo tempo notasi la temperatura del termometro differenziale (diviso in centesimi) e si pone la comunicazione fra gli elettrodi e la batteria d'accumulatori. In queste condizioni (v. disposizioni degli apparecchi a tav. IV) si leggono le indicazioni registrate dal voltmetro e dall'amperometro.

Con questo metodo evidentemente non si hanno dei valori di gran precisione, poichè deve essere posta anche in conto la forza elettromotrice di polarizzazione. Tuttavia tale errore è piccolo ove si pensi che la differenza di potenziale segnata dal voltmetro è stata costante di 114 volta. Queste misure, insistiamo, non hanno pretesa di grande precisione, essendo solo per noi d'interesse il sa-

pere se le sostanze aggiunte comunicavano o no una certa conducibilità al liquido in esame.

Fatte così queste letture procedevasi alla determinazione della solubilità. A tale scopo chiudevasi il robinetto *b* ed aprivasi *c'*. Quindi al disotto della provetta O ponevasi un Dewar cilindrico contenente della mescolanza refrigerante. Il gas che evapora dal liquido contenuto in P, essendo chiuse tutte le uscite, comprime il liquido e lo spinge nel sifone, il quale una volta attivato, lo scarica tutto nella provetta O che trovasi raffreddata come abbiam detto. Leggesi allora il numero di cm^3 occupato dal liquido, e si stacca la provetta dal tappo sostituendola con un altro recipiente provvisorio. La provetta contenente l'idrogeno solforato liquido si abbandona in un ambiente in cui il gas che si svolge possa venire asportato, poi si pesa. Essendo già stato tarato avanti si ha per differenza il peso della sostanza in quel dato numero di cm^3. Frattanto, ripetendo le medesime operazioni descritte si raccoglie altro idrogeno solforato liquido nel Devar e agitando questo si fa scaricare nel recipiente provvisorio. Si fa pervenire nuovo liquido in P, si sifona, e si ripetono per più volte queste operazioni al fine di lavare bene il recipiente; poi si toglie dal tappo inferiore il recipiente provvisorio che trattiene il liquido che ha lavato il Dewar e rapidamente si sostituisce con una nuova provetta graduata e tarata.

Le provette graduate contenenti l'idrogeno solforato liquido destinato ad essere evaporato per la determinazione di solubilità, venivano abbandonate aperte in una cassa a vetri, la quale portava una specie di tiraggio azionato da un aspiratore mosso da una dinamo.

Noi dobbiamo avvertire che l'idrogeno solforato, anche purissimo, abbandonato a sè nel modo descritto acquistando l'umidità dell'aria e reagendo allora con l'ossigeno, lascia sempre un deposito apprezzabile di zolfo, il che rende le letture di solubilità incerte se si richiede precisione, ma abbastanza buone se si considerano le solubilità di diverse sostanze relativamente le une alle altre. In ogni modo ove fu possibile, tal causa di errore fu eliminata, scaldando i tubi direttamente alla fiamma, bene inteso per le prove su sostanze non volatili a quella temperatura e non alterabili.

Dobbiamo avvertire ancora che sulla determinazione della solubilità influisce molto la difficoltà maggiore o minore che incontra la sostanza nel diffondersi dal filtro nel liquido. Il più delle volte si poteva notare l'andamento della soluzione, osservando l'abbassamento di temperatura segnato dai termometri; poichè quasi tutte le sostanze adoperate si scioglievano con assorbimento di calore.

Abbiamo già detto che la durata di esperienza fu in genere di 15 minuti, tuttavia per le sostanze che accennavano a disciogliersi ancora ove fu possibile seguimmo come guida il termometro differenziale per avere delle soluzioni sature. Nè ci sembrò conveniente per queste prime ricerche cercare di migliorare il modo d'evaporazione nelle provette graduate per non complicare già di troppo un apparecchio di per sè abbastanza complicato nell'insieme e il cui funzionamento ha richiesta l'opera assidua di quattro operatori.

Dobbiamo ancora avvertire che l'idrogeno solforato liquido è un liquido molto mobile, trasparentissimo, e che evapora senza sussultare. Non bolle nemmeno per aggiunta di qualche granello di pomice. Nelle condizioni dell'esperienza il termometro in esso immerso segnava una temperatura pressochè costante di — 52°, mentre per la temperatura d'ebollizione alla pressione ordinaria si danno i valori di circa — 63°. Noi abbiamo supposto che tale liquido si trovi sovrariscaldato, come facilmente si può ritenere, pensando che il liquido è estremamente puro e privo di aria o di altri gas che possano provocare una ebollizione regolare.

Dobbiamo pure osservare che il termometro differenziale immerso nell'idrogeno solforato liquido, contenuto nel Dewar descritto, oscilla continuamente da 10 a 20 centesimi di grado, talchè anche le prove ebullioscopiche che avevamo intraprese dovemmo interromperle perchè la misura ne derivava troppo incerta.

ESPERIENZE.

Alcune prove furono fatte fuori dell'apparecchio laboratorio per vedere se avevansi reazioni conducenti a precipitati, nel qual caso non adoperavamo l'apparecchio sopra rammentato, perchè imbrattavasi in tal maniera che riusciva poi impossibile il lavarlo

on l'idrogeno solforato liquido. In questa nota preliminare noi iportiamo anche queste esperienze indagative per porre poi in una avola quelle eseguite nell'apparecchio rammentato.

Esperienze eseguite fuori dell'apparecchio laboratorio.

Comportamento dell'idrogeno solforato liquido in presenza delle ostanze seguenti.

Bromo. — *Liquido*, reagisce violentemente: i vapori di acido romoidrico uscenti dall'apparecchio sono molto caldi; contemporaneamente viene anche asportato meccanicamente del bromo il uale tinge in rosso il liquido. Poi formasi del bromuro di solfo, he rimane nel recipiente, evidentemente per azione di solfo su romo. — *Solidificato* mediante forte raffreddamento, reagisce pure bbastanza violentemente dando luogo a fenomeni simili.

Iodio. — Si discioglie colorando il liquido in rosso.

Bromuro di solfo ottenuto recentemente con S e Br. — Si dicioglie formando un liquido rosso; i vapori uscenti dal recipiente ono caldi.

Acqua. — *Liquida*, non reagisce e si mescola. — *Solida*, rimane inalterata e non si scioglie.

Anidride solforosa liquida. — Non reagisce. Basta aggiungere acqua e si ha la nota reazione.

Acido solforico concentrato. — Non reagisce, ma si solidifica. Evaporando si ha un intorbidamento di solfo.

Acido solforico di Nordhausen. — Non reagisce; si solidifica. Evaporando si ha intorbidamento per solfo molto più manifesto he sopra.

Eptano. — È miscibile.

Amilene. — Come sopra.

Benzolo. — Solidifica.

Cloroformio. — Miscibile.

Alcool metilico. — Come sopra; dà un lieve deposito bianco allastro col tempo.

Alcool amilico. — Come sopra.

Alcool propilico. — Come sopra.

Alcool isopropilico. — Come sopra.

Alcool benzilico. — Come sopra.

Glicerina. — Solidifica.

Aldeide benzoica. — Reagisce, forma un precipitato giallastro.

Etere. — Miscibile.

Esperienze eseguite su di una soluzione di iodio nell'idrogeno solforato liquido

Per prove esplorative avevamo osservato che l'iodio si scioglie rapidamente ed abbondantemente nell'idrogeno solforato liquido e che l'aggiunta di acqua può determinare la nota reazione. Le esperienze seguenti avevano lo scopo di riconoscere se erano soli i liquidi contenenti idrossili quelli che determinano tale reazione oppure se erano liquidi ionizzabili od altro.

Petrolio leggiero. — In eccesso si forma un precipitato biancastro. In piccola quantità non dà luogo a decolorazione ma si fa più scuro il colore del liquido.

Pentano. — Il liquido rimane tal quale e si forma un deposito scuro.

Eptano. — Intorbida.

Decano. — Scolorisce e si forma un liquido debolmente colorato in giallo con deposito scuro.

Amilene. — Decolora e si forma sulle pareti un leggiero deposito biancastro.

Tiofene. — Il liquido rimane tal quale e si ha un aumento di colorazione in scuro.

Benzolo. — Dà un forte deposito giallastro non uniforme a strati rossi.

Cloroformio. — Non si ha reazione ed il liquido diviene più scuro.

Alcoli. — *Metilico, etilico, propilico, isopropilico,* decolorano dando poi un precipitato biancastro depositato nel liquido che rimane nel recipiente.

Alcool benzilico. — Decolora; il liquido si fa giallastro e deposita da esso un residuo giallo chiaro.

Aldeide benzoica. — Reagisce formando precipitato giallo pallido.

Etere. — Non si ha reazione. L'etere che rimane separato al di sopra toglie iodio dall'idrogeno solforato appropriandoselo, rimanendo così due liquidi colorati in rosso, nettamente separati da

un menisco che di tanto in tanto scompare pei sussulti dell'idrogeno solforato.

Anidride acetica. — Appena aggiunta si ha decolorazione, ma poi il liquido torna a colorarsi in rosso, dopo che si è evaporato l'idrogeno solforato.

Solfuro di carbonio. — Nessuna reazione.

Dicloridrina. — Si congela e non reagisce.

Nella tavola seguente sono presentati i risultati delle esperienze seguite nell'apparecchio laboratorio.

SOSTANZE	Solubilità in 100 cm³ gr.	Colore della soluzione	Milliampère (Volts 114)	*Osservazioni*
Sodio	ins.			Nessuna reazione
Potassio	ins.			
Mercurio	ins.			
Solfo	ins.			
Fosforo	ins.			
Iodio	1.14	rosso-scuro	20	Si scioglie assorbendo calore.
Cloruro sodico	ins.		nessuna deviazione	
» potassico	ins.			
» ramico	ins.			
» mercurico	ins.			
» piombico	ins.			
» di solfo	non fu determ.	rosso	4	La temperatura pare aumenti; i due liquidi sono miscibili
Tricloruro di fosforo	0,11	incolora	18	La temp. aumenta
» di bismuto	0,08	incolora	3	Entro il filtro il cloruro diviene rosso per formaz. di cloro-solfuro
Ioduro di fosforo (PI^3)	0,09	giallo	20	La temp. diminuisce
Tribromuro di fosforo	non fu determ.	giallastro	5	
Permanganato potassico	ins.			Nessuna reazione
Cromato potassico				
Bicromato potassico				
Anidride cromica				
Esacloruro di carbonio	ins.			
Iodoformio	0,89	giallastro	3	La temp. decresce
Ioduro di tetrametilamm.	0,06	inc.	20	Sciogliesi con assorbimento di calore
Acido picrico	0.12	inc.	nessuna deviazione	id.
Picrato potassico	0,01	inc.		id.
o-nitrotoluolo	0,49	giallo		id.
α-nitronaftalina	0,48	id.		id.
Benzile	1,3	giallo chiaro		id.
Azobenzolo	1,07	giallo arancio		id.
β-naftilammina	0,18	inc.		

CONCLUSIONI.

L'idrogeno solforato allo stato di gas reagisce violentemente cogli ossidanti; le soluzioni acquose si ossidano facilmente all'aria depositando solfo. Diversi metalli sono attaccati a freddo dalla soluzione in acqua. L'acido solforico concentrato lo decompone rapidamente con formazione di zolfo e anidride solforosa. Gli alogeni forniscono, a seconda che sono o no in eccesso, idracido corrispondente, sia con deposito di solfo, sia con formazione di fluoruro, cloruro, bromuro [1] di solfo. L'iodio agisce in presenza di acqua e fino alla formazione di una soluzione contenente il 25 % di acido iodoidrico, la decomposizione si arresta a questa concentrazione [2].

In presenza dell'acqua si comporta come un acido in riguardo alla tintura di tornasole, inoltre gli si è voluta attribuire la formula H — S — H differenziandolo così dall'acqua H — OH perchè i due atomi sembrano legati nella stessa maniera allo zolfo [3].

Allo stato liquido e *intorno al suo punto di ebollizione*, l'idrogeno solforato sembra presentare altri caratteri.

Quando è perfettamente puro può permanere, entro recipienti Dewar riparati dall'umidità esterna, evaporando lentamente senza bollire; ebollizione che neppur si favorisce coll'aggiunta di pezzettini di pomice od altro. Alle carte di tornasole si comporta come se fosse neutro, ma occorre fare l'osservazione se il liquido non agisca perchè non dissociato od anche perchè a quella temperatura può darsi che la carta resti inattiva. Elettricamente si presenta come un isolante. Esso inoltre alla temperatura di ebollizione non presenta nel suo comportamento chimico quell'analogia con l'acqua che la sua costituzione chimica così a prima vista consentirebbe di prevedere. Come solvente, almeno per le sostanze che noi abbiamo cimentato, si mostrerebbe in qualche modo analogo al solfuro di carbonio, alcool, etere, benzolo, ma mentre presenta un potere solvente relativamente esteso, possiede in minimo grado la proprietà di poter dissociare, o almeno possiede tal proprietà in proporzioni di gran lunga inferiori

(1) Naumann, Ber. Chem. Gesell., 9, 1574, 1870.
(2) Berthelot, Comp. Rend., 76, 741, 1873.
(3) De Forcrand, Comp. Rend., 128, 1519, 1899.

ll'acqua e ad altri solventi forti dissocianti. E' interessante l'osservare che i sali di basi energiche in genere, non sono affatto solubili in esso, sono i composti di metalloidi che si disciolgono e determinano conducibilità; ed è da osservarsi pure che l'iodio sciogliendosi rende capace il liquido di una conducibilità delle più ragguardevoli per tale fluido. L'ioduro di fosforo possiede tal proprietà in modo abbastanza rilevante, e così gli altri composti aloidi di metalloidi, pure disciogliendosi in proporzioni minime, determinano un certo grado di conducibilità.

È da osservarsi anche che alcune sostanze organiche (p. es. iodoformio, ioduro di tetrametilammonio) presentano una conducibilità che evidentemente deve attribuirsi ad esse, e che prova che in detto liquido può aversi ionizzazione di sostanze organiche.

I derivati nitrati del benzolo, la nitronaftalina e la naftilammina si sciolgono abbastanza bene senza determinare conducibilità; nel caso dell'acido picrico e del picrato potassico si nota una differenza notevole fra la solubilità dell'acido e del sale potassico che ne deriva. In generale le soluzioni di tutte queste sostanze avvengono con assorbimento di calore; sembrano fare eccezione i composti triclorurati e tribromurati del fosforo.

Inoltre sono solubili in idrogeno solforato liquido idrocarburi, alcooli, eteri ecc.

L'azione chimica dell'idrogeno solforato talvolta si energica allo stato di gas o in soluzione nell'acqua sembra quasi del tutto spenta allo stato liquido: così l'iodio non vi reagisce affatto, ma si discioglie dando un bel liquido rosso scuro, l'anidride solforosa liquida vi si mescola insieme, ed è solo mediante un liquido ionizzante che si può riescire ad ottenere facilmente fra le due sostanze la nota reazione.

Sali di rame, di piombo ecc. che reagiscono vivamente con idrogeno solforato in altre condizioni, qui rimangono inalterati.

Le sostanze fortemente ossidanti pur esse non reagiscono con idrogeno solforato allo stato liquido, e così vediamo l'anidride cromica, i cromati, i bicromati, permanganati ecc. rimanervi in contatto senza alterazione alcuna.

L'acido solforico concentrato, l'acido solforico di Nordhausen in esso, si solidificano senza reagirvi.

Metalli dotati di forte energia chimica, quali sodio e potassio rimangono inerti; il mercurio stesso si solidifica senza subire alla superficie alterazione alcuna. L'iodio si scioglie senz'altro, dicemmo, il bromo invece reagisce violentemente, quest'ultimo anche solidificato presenta sempre una spiccata energia di combinazione, formandosi del bromuro di solfo solubile che tinge in rosso l'idrogeno solforato. Ed è da notarsi che questo è altro fra i pochi esempi di reazione viva a basse temperature. Ma mentre l'iodio non vi reagisce di per sè, è coll'intervento di altre sostanze, come resulta dall'esperienze, che può determinarsi sia la nota reazione sia altre più complesse dipendentemente dalla funzione e dalla natura delle sostanze aggiunte

Sembra che i comuni solventi dell'iodio non agiscano come determinanti reazione fra iodio e idrogeno solforato liquido, almeno ciò vale per i primi termini degli idrocarburi della serie grassa, il solfuro di carbonio e il cloroformio.

Il tiofene pure non determina alcuna reazione. Non così si comportano il decano, carvene, amilene e benzolo, i quali determinano delle reazioni con formazione di prodotti svariati.

Tali determinazioni di reazioni semplici o complesse per altro sono molto più spiccate coll'aggiunta di sostanze idrossilate e questa attitudine a reagire appartiene in buon grado alle aldeidi e chetoni. Abbiamo visto infatti che di per sè l'aldeide benzoica reagisce già con l'idrogeno solforato.

L'acqua liquida per prima determina l'azione delle due sostanze con formazione di ac. iodidrico e deposito di solfo; vengono poi gli alcooli primarii e secondarii ad eccezione di quelli che solidificano a tale temperatura, i quali anche se determinano la nota reazione danno pur sempre luogo a composti varii e complessi quali facilmente possonsi comprendere dalla presenza contemporanea, oltre di essi, di idrogeno solforato e di iodio.

L'aldeide pura e l'acetone, composti non saturi, pare che assumano iodio dalla sua soluzione in idrogeno solforato liquido che ne viene dunque decolorato, contemporaneamente si ha formazione di prodotti varii. Non così si comportano per altro gli eteri e le anidridi, così l'anidride acetica, mentre appena aggiunta reagisce decolorando, dopo l'eliminazione dell'idrogeno solforato torna essa stessa colorata, e l'etere etilico assume avidamente iodio dalla so-

luzione di tal metalloide in idrogeno solforato liquido, per discioglierlo esso stesso, formandosi così, a seconda delle quantità, due liquidi depurati da menisco ed ambedue colorati.

Il ricercare per altro la causa della determinazione di reazione fra iodio e idrogeno solforato ed i liquidi aggiunti nel potere ionizzante di tali sostanze piuttostochè in altre ragioni riesce, come si scorge dai resultati, abbastanza difficile e prematuro, tanto più che dei liquidi adoperati non si conoscono ancora le attitudini come solventi.

Schilling (luogo citato) nella sua memoria afferma, che il cloruro potassico è solubile in idrogeno solforato liquido. Senza criticare il suo lavoro noi possiamo ammettere come ragione d'aver avuto collo stesso sale un risultato diverso, che la differenza essenziale consista nella diversità di temperatura, operando noi intorno al punto di ebollizione, esso a temperatura ambiente.

Tale fatto è molto importante e noi lo riprenderemo in considerazione nelle memorie che faranno seguito a questa nota preliminare.

Giunti alla fine di queste prime esperienze, ed all'atto di pubblicare i nostri risultati escono appunto ora due memorie [1] in cui è preso in considerazione l'idrogeno solforato come solvente ionizzante. Gli autori trovano che certe sostanze aggiunte determinano una data conducibilità e che sono i sali organici di ammonio i quali sono più facilmente solubili e facili a dare soluzioni conduttrici.

I sali metallici al contrario mostransi insolubili e incapaci di determinare conducibilità. Trovano anche che la conducibilità molecolare cresce al crescere della concentrazione, invece di mostrare un piccolo decrescimento come nel caso delle soluzioni acquose.

Nella seconda memoria citata proseguendo detti studi sugli idruri liquidi di fosforo, solfo e degli alogeni come solventi conduttori, gli autori citati aggiungono che sono facilmente solubili i sali di ammine e gli acidi amidici, e certi alcaloidi e composti

[1] M. Intosk e B. D. Steele, Proc. of R. Soc., pag. 450, 1904 —Irchibald e Intosk, Proc. of R. Soc., pag. 454, 1904, vol. LXXIII.

contenenti azoto, e gli alcooli, eteri, chetoni, fenoli ed alcuni acidi organici e sali eterei e composti contenenti ossigeno. Aggiungono anche che in ogni caso, dove si formava una soluzione conduttrice, la sostanza disciolta era tale che conteneva un elemento la cui valenza poteva essere accresciuta; così l'ossigeno e il solfo bivalenti diventavano tetravalenti e l'azoto trivalente diventava pentavalente. [1]

Concludono che siamo di fronte a soluzioni nelle quali le sostanze organiche e non le inorganiche producono la dissociazione elettrolitica.

Noi siamo ben lieti che tale lavoro uscito contemporaneamente al nostro in altra regione, sia così concorde coi nostri risultati, almeno per quelle sostanze che gli uni e gli altri abbiamo cimentato. In ogni modo stando le cose così l'un lavoro è di complemento all'altro

Altre osservazioni saranno pubblicate quando saranno completate le esperienze che abbiamo in corso e faranno parte di una prossima memoria.

Dal Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Pisa.

Osservazioni intorno ad una nota di Bruni e Savarè.

Nota di S. LEVITES.

Dal N. 19 della « Chem. Zeitung » di questo anno, ho rilevato che i sigg. « Bruni e Savaré » hanno fatto alla « Società Chimica di Roma », nella seduta dell'8 gennaio, una comunicazione sulla natura delle soluzioni colloidali e delle gelatine.

Credo di far notare che sui fatti riferiti dagli anzidetti ricercatori esistono, oltre le ricerche dello svedese Merner, il quale fin dal 1899 aveva studiato l'influenza degli elettroliti sulla velocità del processo di coagulazione delle soluzioni gelatinose, le ricerche da me compiute e riferite in tre articoli comparsi fra il 1900 ed il 1903 nel « Giornale della Società russa di Fisica e Chimica ».

Ecco in breve le mie conclusioni:

Gli elettroliti ed i non elettroliti pur che sieno solubili in ac-

qua possono affrettare o rallentare il processo di coagulazione. Per gli elettroliti questa proprietà dipende in massima parte dall'anione.

Per le soluzioni gelatinose pare che i sali degli acidi monovalenti rallentino, mentre i sali degli acidi bi- o polivalenti affrettino la coagulazione.

Nella categoria dei sali degli acidi grassi $C_n H_{2n} O_2$ i primi due gruppi: formiati ed acetati affrettano, i seguenti invece rallentano il processo di coagulazione, tanto maggiormente, quanto più grande è il peso molecolare dell'anione.

Fra i non elettroliti, gli alcoli monovalenti rallentano, i bi- o polivalenti affrettano il processo di coagulazione.

Lo affrettano del pari i carboidrati (glucosio, galattosio, saccarosio).

La stessa regolarità di azione si verifica per le soluzioni di agar-agar, con la sola differenza che qui gli acidi monovalenti possono agire in modo diverso, così i cloruri, bromuri, ioduri, nitrati ritardano il processo di coagulazione; ma anche qui questa proprietà appartiene innanzi tutto all'anione.

I colloidi che non si solidificano non influiscono sulla velocità del processo di coagulazione.

Recensioni dei miei lavori, per quanto mi consta, si trovano nei principali giornali tedeschi di chimica del tempo.

Non posso entrare in un esame minuto della coagulazione dei sigg. Bruni e Savaré; ma credo che tanto i loro, quanto gli esperimenti di Zsigmondy e Siedentopf non dimostrano che le soluzioni colloidali non sono delle vere soluzioni.

Sulla determinazione elettrolitica del molibdeno.

Nota di A. CHILESOTTI e A. ROZZI.

(*Giunta il 10 agosto 1904*).

La determinazione elettrolitica del molibdeno era stata proposta da E. F. Smith [1] e quindi dallo stesso Smith e Hoskinson [2]. Il metodo consisteva nel depositare al catodo il sesquiossido idrato di molibdeno elettrolizzando soluzioni debolmente acide od alcaline di molibdato ammonico scaldate a 70°. Heidenreich [3] osservò peraltro che anche dopo 85 ore di elettrolisi la precipitazione dalla soluzione di molibdato ammonico era incompleta. Più recentemente Lily G. Kollock e E. F. Smith [4] diedero più esatte notizie sullo stesso metodo di determinazione, che, secondo i dati da essi riportati, è da preferirsi agli altri per via chimica perchè di eguale esattezza e più rapido. Le condizioni sperimentali indicate dagli autori sono le seguenti: Elettrolizzando con 0,1 amp. e 4 volts a 75° una soluzione di $Na_2MoO_4 . H_2O$ in 125 cm³ di liquido contenenti gr. 0,15 circa di MoO_3 non si forma alcun deposito, ma se si aggiungono due goccie di acido solforico concentrato la soluzione si colora in azzurro intenso ed il catodo si copre di un deposito nero di sesquiossido idrato di molibdeno.

Dopo alcune ore la soluzione si scolora ed il molibdeno è tutto precipitato; il deposito bene aderente viene lavato senza interrompere la corrente e quindi con acido nitrico trasformato in acido molibdico. Dopo evaporazione a secco il residuo viene ancora scaldato su una lastra di ferro e si pesa quindi il MoO_3. Gli autori poterono dosare esattamente il molibdeno contenuto in diverse quantità di molibdato sodico aggiungendo 0,1-0,2 cm³ di H_2SO_4 conc. ai 125 cm³ di soluzione e con densità di corrente che variavano da 0,000206 a 0,00042 per 1 cm².

Smith e Kollock trovarono che si può determinare così il molibdeno anche nella molibdenite (MoS_2), previamente trasformata

(1) Am. Chem. Jour., 1, 329.
(2) Ibid., 7. 90.
(3) Ber., 29, pag. 1585 (1896).
(4) J. Am Chem. Soc., 23-669-671 e pag. 107 del trattato di Smith: Electro-Chemical Analysis. Philadelphia (1901).

n molibdato e solfato per trattamento con un miscuglio di carbonato e nitrato alcalino. Quando si vuole dosare contemporaneamente lo zolfo nel minerale essi consigliano di acidificare con acido acetico invece che con acido solforico, e con alcune esperienze fatte a molibdato sodico puro essi dimostrano che il loro metodo dà buoni risultati pure quando si acidifica con acido acetico (1 cm³ di acido 20 % su 125 cm³ soluzione) ed anche in presenza di acetato sodico.

Uno di noi aveva provato ad applicare il metodo sopra ricordato per dosare il molibdeno in alcuni cloruri doppi di questo metallo e di alcali; questo processo avrebbe avuto anche il vantaggio di facilitare la determinazione di questi ultimi.

Ma, come si fece già notare [1] le percentuali di molibdeno trovate col processo elettrolitico erano costantemente superiori a quelle date dalla determinazione mediante precipitazione allo stato di solfuro e successiva trasformazione in MoO_3. Avendo prove della esattezza di questi ultimi dati ed avendosi fatta la determinazione elettrolitica seguendo esattamente le indicazioni di Kollock e Smith, operando sopra una soluzione che non conteneva che molibdato e nitrato di K, Rb o Cs, si pensò che l'inesattezza del metodo fosse dovuta alla precipitazione di alcali insieme all'ossido di molibdeno. Per verificare questa ipotesi e vedere come fosse possibile evitare questa causa di errore, abbiamo eseguite le seguenti ricerche che ci sembra meritino esser rese note, perchè servono a completare quanto era stato trovato da Kollock e Smith ed indicano anche il mezzo per separare quantitativamente il molibdeno dagli alcali mediante l'elettrolisi.

Influenza dei sali alcalini sulla determinazione elettrolitica del molibdeno.

Per ottenere risultati confrontabili con quelli già citati da uno di noi e con quelli di Kollock e Smith abbiamo operato nelle seguenti condizioni. Si elettrolizzavano 125-140 cm³ di soluzione molibdica in capsule di platino alla temp. di 65°-75° e con intensità di 0,08 amp. che alla fine dell'operazione si portava a 0,12 amp.

[1] Rivista Tecnica, Anno III, pag. 449, 1903.

Con questa intensità, cui corrispondevano densità catodiche di 0,00066-0,001 per 1 cm^2, la tensione ai morsetti variava da 1,8 a 2,4 volts. Per ogni determinazione si adoperavano 25 cm^3 di una soluzione di molibdato ammonico purissimo, nei quali era stata determinata l'esatta quantità di MoO_3 per ripetute evaporazioni con HNO_3 e successive calcinazioni a peso costante. L'acidificazione si faceva con quantità misurate di acido solforico 1,85 normale. L'elettrolisi durava 8-9 ore, e prima di lavare il precipitato, ciò che si faceva senza interrompere la corrente, si verificava se la precipitazione era completa, provando sopra un campione di soluzione la nota reazione del molibdeno con HCl, solfocianato potassico e zinco.

Dopo aver ossidato il precipitato con acido nitrico ed evaporato il liquido a bagno-maria, si scaldava la capsula in un bagno d'aria e finalmente sulla fiamma grande di una lampada Bunsen al rosso incipiente. Per evitare che dell'anidride molibdica venga volatilizzata bisogna agitare rapidamente sulla fiamma la capsula in modo che il riscaldamento si produca uniforme e conviene allontanarla tosto che sia raggiunta la temperatura necessaria.

Non è difficile trovare praticamente le condizioni più opportune di temperatura, assicurandosi che scaldando sempre fino allo stesso punto si arriva alla costanza di peso.

A questo modo si poteva raggiungere più presto e meglio che col metodo di Kollock e Smith, il peso costante.

Lo stesso metodo di calcinazione veniva anche applicato alla determinazione diretta della quantità di MoO_3 nella soluzione di molibdato ammonico che serviva per le esperienze. Nella tabella seguente sono raccolti i risultati ottenuti operando in presenza di diverse quantità di sali alcalini.

N. d'ordine delle determinazioni	cm³ di H_2SO_4 1,85 n aggiunto	Gr. di sale alcalino aggiunto	Gr. di MoO_3 adoperato	Gr. di MoO_3 trovato	Differenze
1	0,5 cm³	K_2SO_4 0,125 gr.	0,1251 gr.	0,1296 gr.	+ 0,0045
2	»	» 0,25 »	0,1251 »	0,1294 »	+ 0,0043
3	»	» » »	0,1382 »	0,1416 »	+ 0,0034
4	»	» 0,5 »	0,1251 »	0,1295 »	+ 0,0044
5	1,0 cm³	» 0,125 »	0,1382 »	0,1403 »	+ 0,0021
6	»	» 0,5 »	0,1251 »	0,1286 »	+ 0,0035
7	»	» 1,0 »	0,1382 »	0,1420 »	+ 0,0038
8	»	» 1,0 »	0,1382 »	0,1450 »	+ 0,0068
9	2 cm³	» 0,5 »	0,1251 »	0,1257 »	+ 0,0006
10	»	» 2,0 »	0,1181 »	0,1212 »	+ 0,0031
11	»	» 5,0 »	0,1181 »	0,1276 »	+ 0,0095
12	1,0	KNO_3 0,5 »	0,1251 »	0,1339 »	+ 0,0088
13	1,0	Na_2SO_4 cristall. 0,5 »	0,1251 »	0,1286 »	+ 0,0035

Gli aumenti di peso trovati nelle prime quattro esperienze sono tanto più notevoli in quanto le soluzioni dopo l'elettrolisi contenevano ancora traccie di molibdeno. Quanto alla discordanza dei risultati delle determinazioni n° 7 ed 8 si deve osservare che nella prima di queste il precipitato si staccava e quindi la differenza risultò minore.

Le determinazioni precedenti dimostrano chiaramente che la presenza di sali alcalini nelle nostre condizioni sperimentali porta a risultati troppo elevati e si vede anche che, a parità di altre circostanze, l'errore è tanto più forte quanto maggiore è la quantità del sale alcalino, come risulta specialmente dalle esperienze 9, 10 e 11. Noi abbiamo inoltre potuto verificare direttamente la pre-

senza dell'alcali nel precipitato e questo ci è riuscito sciogliendo in ammoniaca l'anidride molibdica ottenuta tirando a secco a bagno maria e riprecipitando elettroliticamente il molibdeno dalla soluzione del molibdato così ottenuto.

Il liquido da cui era stato separato il molibdeno, evaporato, lasciò un residuo, che sciolto in acqua, dopo eliminati per calcinazione i sali ammoniacali, dava un precipitato di cloroplatinato potassico. Se poi si confrontano le determinazioni 1-5 e 4 6-9 sembra che in presenza della stessa quantità di solfato potassico l'aumento dell'acidità impedisca la precipitazione degli alcali.

Per mostrare se ed in quali limiti ciò sia possibile riferiamo qui le seguenti determinazioni.

Da questa tabella si vede (esper. 1-6) che aumentando l'acidità si può eliminare la causa d'errore dovuta alla presenza di solfato potassico ed anche a quella di solfato sodico (n. 7-8), ma quando le proporzioni di solf to potassico aumentano, a partire da 1 gr., la maggiore concentrazione dell'acido non è più sufficiente a raggiungere buoni risultati (n. 9-14), anzi per quantità forti (5 gr. di K_2SO_4) pare che l'aumento della acidità non si faccia più sentire o forse in senso inverso che nei casi precedenti.

Influenza dell'acidità sulla precipitazione del molibdeno.

Queste osservazioni rendevano anche interessante stabilire i limiti di acidità

Numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
cm³ H_2SO_4 1,85 n	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	1,0	4,0	1,0	3,0	2,0	5,0	2,0	5,0
gr. K_2SO_4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5 (Na_2SO_4)	1,0 (Na_2SO_4)	1,0	1,0	2,0	2,0	5,0	5,0
gr. MoO_3 adop.	0,1251	0,1251	0,1251	0,1251	0,1251	0,1251	0,1251	0,1251	0,1382	0,1382	0,1181	0,1181	0,1181	0,1181
gr. MoO_3 trovat.	0,1295	0,1286	0,1257	0,1250	0,1250	0,1250	0,1286	0,1254	0,1450	0,1436	0,1212	0,1203	0,1276	0,1008
Differenza	+ 0,0044	+ 0,0035	+ 0,0006	— 0,0001	— 0,0001	— 0,0001	+ 0,0035	+ 0,0003	+ 0,0068	+ 0,0054	+ 0,0031	0,0022	0,0095	0,0127

nei quali si poteva operare, per avere una precipitazione completa del molibdeno, ciò che non risultava dalle esperienze di Kollock e Smith. Riportiamo qui i dati delle esperienze da noi eseguite sopra una soluzione di molibdato ammonico in presenza di quantità variabili di H_2SO_4, senza aggiunta di sali alcalini e nelle solite condizioni più sopra ricordate. La quantità di MoO_3 contenuta nella soluzione adoperata per ogni esperienza era gr. 0,1382.

Queste determinazioni mostrano bene che nelle nostre condizioni la precipitazione elettrolitica dà buoni risultati quando la concentrazione dell'acido solforico non sia inferiore a 0,050% nè super. a 0,47%.

N°	cm³ H_2SO_4 1,85 n	MoO_3 trovato gr.	Differenza	Osservazioni
1	0,5 cm³	0,1320	— 0,0062	La precipitazione era incompleta anche dopo 9 ore.
		0,1351	0,0031	
2	0,75	0,1383	+ 0,0001	
3	1,00	0,1377	— 0 0005	Capsula liscia
		0,1382	0,0000	Capsula matt
4	2,00	0,1379	— 0,0003	Capsula liscia
		0,1382	0,0000	Capsula matt
		0,1383	+ 0,0001	Capsula matt
5	3,00	0,1381	— 0,0001	Capsula liscia
		0,1381	— 0,0001	
6	4,00	0,1375	— 0.0007	Il deposito era un po' spugnoso e se ne staccò lavandolo
		0,1378	— 0,0004	
7	5,00	0,1383	+ 0,0001	
		0,1382	0,0000	
8	7,00	0,1382	0,0000	
9	10,00	0,1342	— 0,0040	Il deposito si staccava
10	15,00	0,1162	— 0,0220	Precipitazione incompleta anche dopo 36 ore e il deposito si staccava
11	20,00	0,1301	— 0,0081	Il precipitato non si stacc., caps. matt
12	30,00	—	—	La soluzione si colora in giallo bruno, la precipitazione è incompleta

Questi limiti possono certamente variare con la quantità del molibdato adoperato in causa dell'alcali messo in libertà nella decomposizione, ma volendo depositare quantità da 0,1 a 0,2 gr. di MoO_3, ciò che sembra più conveniente perchè il deposito resti bene aderente, si può ritenere validi questi dati, almeno per l'acido solforico. Le nostre esperienze confermano i dati di Kollock e Smith e se ne deduce anche che per evitare la precipitazione degli alcali insieme al molibdeno non si può superare che di poco l'acidità massima da noi sperimentata nelle determinazioni in presenza di sali alcalini. Di più operando su queste soluzioni di molibdato ammonico puro abbiamo avuto occasione di rilevare che l'aumento di acidità ritarda la precipitazione del molibdeno e che oltre un certo limite sembra che la riduzione assuma un altro andamento non colorandosi più in bleu la soluzione.

Si è osservato anche che il precipitato è più omogeneo e resta più aderente adoperando come catodo una capsula di platino matt invece che liscia. Si deve anche badare che per evaporazione del liquido non resti scoperta la parte superiore del precipitato formato, perchè quella porzione si stacca poi facilmente quando si lava. Per evitarlo basta tener coperta la capsula ed aggiungere acqua di quando in quando durante l'elettrolisi. Importava anche stabilire se si poteva lavare il precipitato dopo avere interrotta la corrente senza che esso si disciogliesse, ciò che ci è riuscito a dimostrare in due prove fatte con soluzioni contenenti sempre la stessa quantità di MoO_3 (gr. 0,1382) e rispettivamente 2 e 5 cm^3 di H_2SO_4 1,85 N. Si ottennero 0,1381 e 0,1382 gr. di MoO_3.

Separazione elettrolitica del molibdeno dagli alcali.

In presenza di piccole quantità di sali alcalini si può quindi separare il Mo dall'alcali, facendo la precipitazione elettrolitica del primo in presenza di 5 a 6 cm^3 di H_2SO_4 2N su 125-140 cm^3 di soluzione e quindi, per non ottenere troppo liquido, si può versare la soluzione elettrolizzata in altro recipiente e con le acque di lavaggio, evaporarla e determinarvi gli alcali come di consueto.

Noi siamo riusciti però anche a separare il molibdeno da quantità più forti di alcali operando in base ai risultati delle nostre diverse esperienze.

Il precipitato di ossido di molibdeno, contenente alcali viene ossidato con acido nitrico e seccato come di solito. Il residuo così ottenuto si scioglie in un eccesso di NH^3, si porta a secco a bagno maria ed il molibdato ammonico risultante viene disciolto in acqua ed elettrolizzato al solito modo in presenza di acido solforico. Essendosi visto che la quantità di alcali che precipita col molibdeno è relativamente sempre piccola, è quindi possibile impedirne la precipitazione nella seconda elettrolisi acidificando con quantità piuttosto forti di acido solforico, sempre naturalmente nei limiti stabiliti precedentemente. Si può quindi dosare gli alcali nelle due soluzioni elettrolizzate unite alle relative acque di lavaggio. Dalle seguenti esperienze resta dimostrato che a questo modo è possibile dosare il molibdeno elettroliticamente anche in presenza di forti quantità di alcali.

Gr. K_2SO_4	H_2SO_4 1,85 n	MoO_3 adoperato	MoO_3 trovato	
			nella 1ª	nella 2ª determ.
1,0	1 cm³	Gr. 0,1382	Gr. 0,1450	Gr. 0,1383
5,0	2 »	» 0,1181	» 0,1276	» 0,1182
5,0	5 »	» 0,1181	» 0,1308	» 0,1183

Quando nella seconda determinazione, si precipitò la soluzione del molibdato ammonico ottenuto dal MoO_3 della prima elettrolisi, l'acidificazione fu fatta con 2,5 cm³ di H_2SO_4 1,85 N.

CONCLUSIONI.

1° Resta confermata l'esattezza del metodo Kollock-Smith per dosare elettroliticamente il molibdeno in soluzioni di molibdati acidificate con H_2SO_4.

2° Perchè la precipitazione avvenga bene e nello spazio di 8-9 ore le soluzioni da elettrolizzare non devono essere meno di $^1/_{100}$ nè più di $^1/_{10}$ N. circa rispetto all'acido solforico (contenendo circa il 0,1 % di MoO_3 in forma di molibdato ammonico).

3° La presenza di sali alcalini (K_2SO_4-Na_2SO_4-KNO_3) può por-

tare a risultati troppo elevati, perchè in certi casi gli alcali pr cipitano insieme al Mo.

4° In presenza di piccole quantità di sali alcalini (meno 0,75 % di K_2SO_4) si evita questo inconveniente acidificando la luzione con 0,4-0,5 % di H_2SO_4.

5° Per più forti quantità di alcali basta trasformare in m libdato ammonico il primo precipitato contenente alcali e ripr pitare il molibdeno dalla soluzione del molibdato come sotto 4.

6° Anche con queste modificazioni che permettono di app care il metodo di Kollock e Smith pure in presenza di sali alcali crediamo che la precipitazione elettrolitica possa presentare vantaggi sugli altri metodi di determinazione, specialmente quan si tratti di separare quantitativamente il molibdeno e gli alca

Torino, Laboratorio d'elettrochimica del R. Museo Industriale Italiano, N. 4.

Reazione dell'ammoniaca col carburo di calcio commerciale

Nota di ROBERTO SALVADORI.

A complemento di un mio precedente lavoro sulla reazion del cloruro ammonico col carburo di calcio, in cui ho dimostrato che solo l'acido cloridrico che si mette in libertà per effetto della dissociazione del cloruro ammonico, agisce sul carburo di calcio [1] ho voluto vedere quale ne fosse l'azione dell'ammoniaca sola perfettamente secca.

Debbo anzitutto premettere che il carburo di calcio da me adoperato conteneva solo il 78,22 % di carburo di calcio puro; il residuo insolubile in acido cloridrico era di 1,73 % e che le impurezze principali erano lo zolfo, silice, allumina, ferro, magnesio, tracce appena di fosforo e di azoto, carbone allo stato grafitico.

Il carburo di calcio, ridotto in polvere minuta era introdotto in un tubo di vetro assai poco fusibile della lunghezza di circa 40 cm. riempito completamente, e il fornello su cui era direttamente posto a contatto con le fiamme non ne riscaldava che 25 cm.

[1] Gazz. chim. ital., t. XXXII, p. II,

circa. La ragione di ciò era di evitare l'arroventamento dei tappi di amianto con cui il carburo di calcio era trattenuto nel tubo, poichè l'ammoniaca passando sopra l'amianto già alla temperatura di 500 gradi si decompone come risulta dalle esperienze di Raussey e Joung [1] e come constatai io stesso da esperienze preliminari.

L'ammoniaca si sviluppava dal cloruro ammonico per azione di una soluzione concentratissima di idrato potassico entro un grande pallone comunicante con un refrigerante a ricadere e con una serie di torri contenenti successivamente idrato potassico, ossido di calcio, calce sodata, cosicchè arrivava sul carburo di calcio perfettamente secca.

I prodotti della decomposizione erano raccolti successivamente da una bottiglia a due colli immersa in una miscela frigorifera di ghiaccio e nitrato ammonico, da una boccia contenente acqua, e finalmente da un gazometro. Le comunicazioni fra un recipiente e l'altro erano fatte al solito con rubinetti a tre vie per prelevare da diversi punti i prodotti gassosi della reazione.

Dentro al fornello parallelamente al tubo contenente il carburo di calcio era posto un altro tubo contenente dei piroscopi Seger aventi rispettivamente i seguenti punti di fusione 500, 560, 590, 620, 650, 680, 710, 740, 770; ciò per avere approssimativamente un dato sulla temperatura raggiunta.

Così disposto per l'esperienza, l'apparecchio veniva tutto riempito di ammoniaca e quando nessuna bolla gassosa lasciava sfuggire l'acqua, si incominciava a scaldare il carburo. Ancora prima di arrivare alla temperatura di 500° incomincia la decomposizione dell'ammoniaca. I prodotti della reazione sono ammoniaca il 90 % e una mescolanza di azoto e idrogeno. All'analisi questa mescolanza diede i numeri seguenti:

Volume di gas preso .	19,58
Idrogeno	14,78
Azoto	4,80

$$\frac{H}{N} = 3,08$$

Come si vede il rapporto fra l'azoto e l'idrogeno è da 1 a 3,08.

[1] Bull. Soc. Chim., t. 43 — Guareschi, Suppl. I, 1884-85, 162.

L'ammoniaca era determinata raccogliendo il gas che usciva direttamente dal tubo entro una buretta Bunte sopra il mercurio, e facendovi poi venire dell'acqua.

Le altre analisi furono fatte sempre con gli apparecchi Hempel.

Aumentando la temperatura fino verso i 620°, aumenta naturalmente la velocità di decomposizione dell'ammoniaca, se si mantiene costante la velocità di corrente. E si arriva così ad una mescolanza gassosa che contiene il 70 % di ammoniaca e il resto è costituito di idrogeno e azoto in rapporto assai vicino da 3 a 1.

Oltre la temperatura di 650° incomincia a diminuire l'azoto e l'ammoniaca. Così avendosi raggiunta la temperatura di 680° e fatta l'analisi del gas che passava si trovò essere costituito del 40 % di ammoniaca e il resto diede all'analisi i risultati seguenti:

Volume preso cmc. . .	19,4
Idrogeno	15,86
Azoto	3,54

$$\text{Rapporto } \frac{H}{N} = 4,5$$

Oltre questa temperatura fino a quella massima che si potè raggiungere col fornello impiegato, circa i 750° (non si riuscì mai a fondere il piroscopio a temperatura di 770°) la decomposizione dell'ammoniaca era si può dire completa 96-98 % ed era completo l'assorbimento dell'azoto, tanto che il gas che passava era costituito di solo idrogeno:

Due analisi fatte del gas mi diedero risultati identici: ammoniaca 3 %; e il resto del gas idrogeno.

Volume preso in tutti e due i casi .	19,6
Idrogeno trovato.	19,42
Differenza	0,18

Questa differenza rientra benissimo negli errori inevitabili con gli apparecchi Hempel.

Ho accennato che circa il 3 % del gas era assorbito dall'acqua; in questa poi riscontrai la presenza di cianuro ammonico

una soluzione di un sale ferroso ferrico. La presenza del cianammonico la riconfermai poi indubbiamente nel piccolissimo rito che si raccoglieva entro la boccia immersa nella miscela frigorifera, dall'odore di acido cianidrico che tramandava specialmente trattata con acido solforico.

Dopo alcune ore di reazione nei prodotti gassosi ricomparve in tanto che si raggiunse il rapporto solito:

Volume di gas preso .	18,4
Idrogeno . . . . , . .	13,94
Azoto	4,46

Per quanto variassi le condizioni sperimentali di temperatura e velocità di corrente dell'ammoniaca, dell'azoto non se ne assorbì più.

Analizzai il carburo che aveva subito l'azione dell'ammoniaca; esso da grigio era diventato nero, reagiva sempre con acqua sviluppando acetilene, e solo acetilene, prova per vedere se il gas contenesse idrogeno, riuscì negativa, perciò non si era formato dell'idruro di calcio.

Determinai l'azoto col metodo Kjeldahl e trovai il 2,15 per cento e anche dopo di aver rimesso il carburo sotto l'azione della ammoniaca non aumentò mai la percentuale di azoto.

Fondendo il carburo con cloruro di sodio ottenni una discreta quantità di cianuro di sodio. Il carburo trattato con acqua mette in libertà circa il 0,22 % di carbone, tenuto calcolo di quello che mette in libertà dal carburo originale. Il carburo di calcio ritenuto è il 71,03 % perciò essendo il 78,22 quello prima di reagire, vuol dire che solo il 6,50 % prese parte alla reazione.

Il carburo fu determinato dalla quantità di acetilene che si sviluppava trattandolo con acqua.

Il carburo originale dava per ogni grammo acetilene cm^3 273 0° e 760; quello che aveva reagito con l'ammoniaca cm^3 250 0° e 760.

Riunendo assieme i dati sperimentali si può ammettere che facendo passare l'ammoniaca secca sul carburo di calcio: dalla temperatura di 500° fino alla temperatura di circa 620° l'ammoniaca si decompone in azoto e idrogeno: il carburo di calcio ha

perciò una azione analoga all'amianto, al vetro, al carbone stesso sulla decomposizione della ammoniaca [1].

Intorno alla temperatura di 650° incomincia fra il carburo di calcio e l'ammoniaca una reazione che si può esprimere colla seguente equazione:

$$CaC_2 + 4NH_3 = CaCN_2 + NH_4CN + 4H_2$$

vale a dire si forma della calcio-cianamide, del cianuro ammonico e idrogeno. Questa reazione per una determinata quantità di calcio-cianamide che si forma tende a cessare e nei limiti di temperatura in cui io sperimentavo dopo che il carburo assorbì circa il 2 % di azoto la reazione si arrestò, continuando tuttavia la decomposizione dell'ammoniaca.

La calcio-cianamide si forma per azione dell'azoto sul carburo di calcio [2] mettendosi in libertà del carbone:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Il carbone messo in libertà reagisce a sua volta con l'ammoniaca formando del cianuro ammonico e idrogeno:

$$C + 2NH_3 = NH_4CN + 2H_2$$

Quest'ultima reazione già notata dal Weutziel e dal Langlois [3] l'ho ripetuta io stesso raffreddando fortemente i prodotti della reazione e ottenendo allo stato cristallino una discreta quantità di cianuro ammonico. Adoperai del nero animale lavato con acido cloridrico concentrato.

(1) Loc. cit.,
(2) Revue gen. Chimie, T. VI, 365.
(3) Ann. de Chimie et de Phys. [3], I, 111.

Firenze, R. Istituto Tecnico Galileo Galilei, Luglio 1904.

Contributo allo studio dei composti stannici.

Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO.

Degna di nota è l'analogia che regna fra i composti che il clo- stannico $SnCl^4$ ed il cloruro platinico $PtCl^4$ formano unen- a due molecole di acido cloridrico, cioè fra gli acidi clorostan- e cloroplatinico:

$$SnCl^4 + 2HCl = SnCl^6H^2$$

$$PtCl^4 + 2HCl = PtCl^6H^2$$

li posseggono entrambi sei molecole di acqua di cristallizzazione. L'acido clorostannico e così i clorostannati non sono stati però tto di quei numerosi ed estesi studi con i quali, sotto diversi tti, si sono invece presi di mira l'acido cloroplatinico ed i clo- tinati. Intendiamo con ciò più specialmente riferirci ai lavori piuti molto recentemente con cui si è venuta affermando l'esi- a di una serie di acidi che partendo dall'acido esacloroplati- $(PtCl^6)H^2$, per sostituzione graduale degli atomi di cloro questo con ossidrili, giunge fino all'acido esa-ossi-platinico $(OH)^6)H^2$:

$Cl^6]H^2$; $[PtCl^5(OH)]H^2$ (1) ; $[PtCl^4(OH)^2]H^2$ (2) ; $[PtCl^3(OH)^3]H^2$;

$[PtCl^2(OH)^4]H^2$ (3) ; $[PtCl(OH)^5]H^2$ (4) ; $[Pt(OH)^6]H^2$ (5)

che ormai può dirsi completa e che offre nella chimica mi- le il primo esempio di questa facoltà che chiameremo *aloge-* dell'ossidrile $(OH)'$ di poter sostituire altrettanti atomi di eno formando col metallo una serie di anioni o misti (cloru- ed ossidrilati), ovvero anche soltanto ossidrilati (es. $[Pt(OH)^6]H^2$).

E può ben dirsi da quanto finora si conosce circa l'acido esa- i-platinico che l'anione $[Pt(OH)^6]''$ offre una stabilità certamente uale a quella dell'anione $[PtCl^6]''$, ed anzi in altri casi che si

(1) Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie, *26*, 209 (1901).
(2) Miolati, Zeitschr. anorg. Chemie, 22, 445 (1900).
(3) Miolati e Pendini, Zeitschr. anorg. Chemie, *33*. 254 (1903).
(4) Bellucci, Gazz. Chim. Ital., *33*, 134 (1903).
(5) Bellucci, Zeitschr. anorg. Chem., *44*, 168 (1905).

riferiscono allo stagno, come vedremo, può bene affermarsi che la forma ossidrilata $[R(OH)^6]''$ presenta una stabilità molto più notevole della forma clorurata $[RCl^6]''$, quasichè l'ossidrile possegga una maggiore attitudine alogenica di quella del cloro nel formare anioni complessi stabili.

È appunto in riguardo a tale serie di composti ossidrilati che derivano dall'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ che noi abbiamo creduto opportuno di prendere in esame sotto lo stesso punto di vista l'acido clorostannico $SnCl^6H^2$, mossi a ciò non solo dalla analogia di costituzione esistente tra questi due acidi, ma ancor più dal fatto che il platinato di potassio $Pt(OH)^6K^2$ è stato trovato isomorfo [1] con lo stannato di potassio $SnO^3K^2, 3H^2O$ noto da moltissimo tempo. Ciò faceva supporre a priori che anche allo stannato di potassio, ed in genere agli stannati, spettasse la formola $Sn(OH)^6K^2$:

$$SnO^3K^2, 3H^2O = Sn(OH)^6K^2$$

ipotesi che si avvantaggiava con l'esistenza anche di piombati del tipo $PbO^3K^2, 3H^2O$ egualmente riferibili all'acido cloropiombico $(PbCl^6)H^2$, ovverosia ai cloropiombati $(PbCl^6)X'_2$.

Il fatto di questa estesa coincidenza negli stannati e piombati di tre molecole di acqua, unito a quello dell'isomorfismo degli stannati con i platinati ed a molti caratteri chimici degli stannati che parlavano di per se stessi in favore della nuova interpretazione $[Sn(OH)^6]X'_2$ ci indussero ad intraprendere, come abbiamo detto, uno studio prima sull'acido clorostannico, poco o nulla finora conosciuto, mantenendolo in paragone con l'acido cloroplatinico e seguendo l'indirizzo di ricerche sopra accennato, e poi sugli stannati. Mentre le ricerche sull'acido clorostannico ci hanno messo in evidenza la limitatissima stabilità dell'anione $[SnCl^6]''$, lo studio degli stannati ci ha portato alla conclusione, che sembraci di aver posto fuori di ogni dubbio, che ad essi in luogo della formola $SnO^3X'_2, 3H^2O$, fin qui a loro assegnata, spetta invece la formola $[Sn(OH)^6]X'_2$, in base a molteplici fatti di cui estesamente ci occuperemo nella relativa parte sperimentale.

Esponiamo anzitutto la parte sperimentale relativa all'acido

[1] Bellucci (loc. cit.)

clorostannico, ed in seguito quel che riguarda la costituzione degli stannati.

PARTE SPERIMENTALE.

1. *Raffronto tra gli acidi cloroplatinico e clorostannico.*

Perfetta, come si è detto, è l'analogia che offrono in rapporto alla loro composizione i due acidi cloroplatinico $PtCl^6H^2, 6H^2O$ e clorostannico $SnCl^6H^2, 6H^2O$ descritto il primo da Weber [1] nel 1867, l'altro più recentemente da Engel [2] nel 1886. Tale apparente identità trova però un contrasto, ben più marcato di quello che poteva a priori supporsi, nel diverso grado di stabilità di questi due acidi. Numerose ricerche sono state eseguite per definire le condizioni in cui l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2, 6H^2O$ abbandona parzialmente o totalmente le due molecole d'acido cloridrico per ridursi in definitiva a cloruro platinico. È infatti noto [3] che mantenendo l'acido esacloroplatinico nel vuoto a 100° in presenza di potassa, esso perde una molecola di acido cloridrico, cui subentra una di acqua, dando l'acido pentacloroplatinico:

$$PtCl^4\begin{matrix}\diagup ClH \\ \diagdown ClH\end{matrix}(6H^2O) \longrightarrow PtCl^4\begin{matrix}\diagup ClH \\ \diagdown HOH\end{matrix}$$

vale a dire l'acido bibasico $[PtCl^5(OH)]H^2$ che rappresenta l'acido esacloroplatinico in cui un atomo di cloro è sostituito da un ossidrile. Ed è soltanto se si scalda a 170° nel vuoto ed in presenza di potassa che si arriva a far perdere all'acido esacloroplatinico due molecole di acido cloridrico ed a ridurlo a cloruro platinico anidro [4].

Circa la stabilità dell'acido clorostannico, in rapporto alla maggiore o minore facilità con cui esso elimina l'acido cloridrico per ridursi a cloruro stannico, non si conosce invece alcun dato sperimentale.

(1) Pogg. Ann., *131*, 441.
(2) Compt. Rend., *103*, 213.
(3) Pigéon, Ann. de chim. et phys., [7], 2, 443 (1894); Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie, *26*, 209 (1901).
(4) Pigéon (loc. cit.).

L'acido clorostannico fu da noi preparato col metodo di Seubert [1] col quale si hanno eccellenti rendimenti. Ne fu verificato il punto di fusione che si trovò essere a 19°,5 (sec. Engel circa i 20°, sec. Seubert a 19°,2).

L'acido clorostannico si mantiene inalterato se si conserva in recipienti chiusi, nel mentre all'aria, anche all'ordinaria temperatura, come già ha notato Seubert (loc. cit.), viene perdendo lentamente acido cloridrico, discostandosi quindi a priori dal comportamento dell'acido cloroplatinico. Ci sembrò tuttavia di un certo interesse il vedere se questa perdita dell'acido cloridrico potesse anche per l'acido clorostannico, come per il cloroplatinico, limitarsi in speciali condizioni ad una sola molecola, ovvero si allontanassero addirittura tutte due le molecole e risultasse in definitiva cloruro stannico.

A tale scopo una certa quantità di acido clorostannico $SnCl^6H^2, 6H^2O$ fu mantenuta costantemente per più giorni nel vuoto in presenza di idrato di potassio, alla temperatura ordinaria. L'acido clorostannico si trasformò fin dal principio in un liquido denso, oleoso e dopo dodici giorni il rapporto tra lo stagno ed il cloro divenne costante e risultò $\frac{1Sn}{4Cl}$, vale a dire il composto si era ridotto a cloruro stannico. Questo lasciato poi a sè per molti giorni entro recipiente a tappo smerigliato, si rapprese in un ammasso di piccoli cristalli splendenti, i quali sottoposti all'analisi dettero i seguenti risultati.

Sost. gr. 0,3712, gr. 0,1585 SnO^2, gr. 0,6115 AgCl.

	Trovato	Calcolato per $SnCl^4, 5H^2O$
Sn	33,59	33,82
Cl	40,52	40,47

vale a dire l'acido clorostannico $SnCl^6H^2, 6H^2O$, alla temperatura ordinaria, nel vuoto in presenza di potassa, si trasforma nell'idrato $SnCl^4, 5H^2O$ che è uno degli idrati noti del cloruro stannico, e vi si trasforma, per prove da noi fatte, *anche soltanto esposto all'aria*, in sottile strato, dopo circa tre mesi di tempo.

[1] Berichte, *20*, 793 (1887).

Non accenna adunque menomamente l'acido clorostannico a dare un composto stabile, analogo all'acido pentacloroplatinico $[PtCl^5(OH)]H^2$.

Questa stabilità molto minore dell'acido clorostannico di fronte a quella del cloroplatinico, trova del resto una conferma continua nel comportamento generale di questi due acidi e dei loro sali relativi, sul quale crediamo opportuno soffermarci un poco.

Così non siamo riusciti a titolare l'acido clorostannico $SnCl^6H^2$ a mezzo degli alcali, adoperando come indicatore la fenolftaleina, mentre al contrario l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$, come è noto, funziona in tali condizioni da acido bibasico. Varî tentativi da noi eseguiti, sia operando in soluzioni acquose molto concentrate, sia acquoso-alcooliche, ci dimostrarono che non si riesce in alcun caso a fermare l'aggiunta dell'alcali in corrispondenza di due equivalenti e che la fenolftaleina non mostra il color rosso del suo sale se non quando si sono aggiunti sei equivalenti di idrato sodico, indicando che l'acido clorostannico va in tal caso soggetto a completa scissione molecolare ed idrolitica. Ed infatti dalle soluzioni acquose molto diluite (ad es.: N/32) di acido clorostannico comincia quasi subito anche a temperatura ordinaria a formarsi un abbondante precipitato di acido stannico.

Sebbene la fenolftaleina impiegata nel nostro caso sia, come è noto, un acido debolissimo, abbiamo voluto provare se si riusciva a titolare l'acido clorostannico in rapporto alla sua bibasicità, prescindendo dall'impiego degli indicatori e ricorrendo al metodo di Kohlrausch, servendoci cioè della resistenza elettrica come indicatore, quantunque il parallelismo che sin qui si è sempre riscontrato fra le titolazioni di acidi eseguite da un lato con gli indicatori, dall'altro con la scorta delle variazioni della conducibilità elettrica, facessero a priori ritenere vano il tentativo.

Adoperammo a tal uopo una soluzione notevolmente concentrata di acido clorostannico, contenente gr. 0,1405 di acido per ogni cmc. (il titolo fu stabilito con dosaggi di stagno), cioè poco più diluita di una soluzione normale, la quale dovrebbe contenere gr. 0,1666 di acido per ogni cmc. Nel quadro qui sotto riportiamo i risultati ottenuti in tali determinazioni. La prima colonna si riferisce al numero di cmc. di NaOH N/10 aggiunti ogni singola

volta ad un cmc. di soluzione dell'acido (con acqua si portava poi il volume a 25 cmc.), la colonna centrale contiene i valori delle conducibilità specifiche (temperatura del termostato = 25° C); nella terza colonna trovansi infine tradotti in quantità molecolari i cmc. aggiunti di NaOH, sempre in relazione colla quantità fissa di acido clorostannico impiegata (gr. 0,1405).

Cmc. N/10 NaOH	Conducib. specifiche	Molec. NaOH per 1 molec. $SnCl^6H^2$
0	34,22	0,000
1	32,83	0,237
2	31,61	0,474
3	30,32	0,711
4	28,92	0,948
5	27,50	1,185
6	26,31	1,422
7	24,91	1,659
8	23,92	1,896
9	22,43	2,133

Non fu possibile procedere oltre i nove cmc. nell'aggiunta dell'alcali, poichè la soluzione cominciava già a manifestare una notevole idrolisi per quanto si cercasse di eseguire le titolazioni con la massima rapidità possibile.

Per meglio porre in risalto i numeri ora riportati crediamo opportuno darne una rappresentazione grafica (fig. 1).

Notiamo anzitutto che un cmc. della soluzione di acido clorostannico impiegata avrebbe dovuto richiedere per la neutralizzazione cmc. 8,43 (= 2 molec.) di soluz. N/10 di NaOH. La linea che rappresenta le variazioni di conducibilità in funzione dell'alcali aggiunto non manifesta, come vedesi, a questo punto, alcun cambiamento di direzione, ma essa procede oltre nella neutralizzazione di altri equivalenti di cloro dimostrando che, anche alla concentrazione relativamente forte cui fu operato, l'acido cloro-

annico si scinde molecolarmente ed idroliticamente (come lo dicano i valori straordinariamente elevati delle conducibilità ecifiche), rendendosi con ciò impossibile la sua titolazione.

L'acido cloroplatinico al contrario mostra in soluzione acquosa comportamento di forte acido bibasico come risulta dal pro-

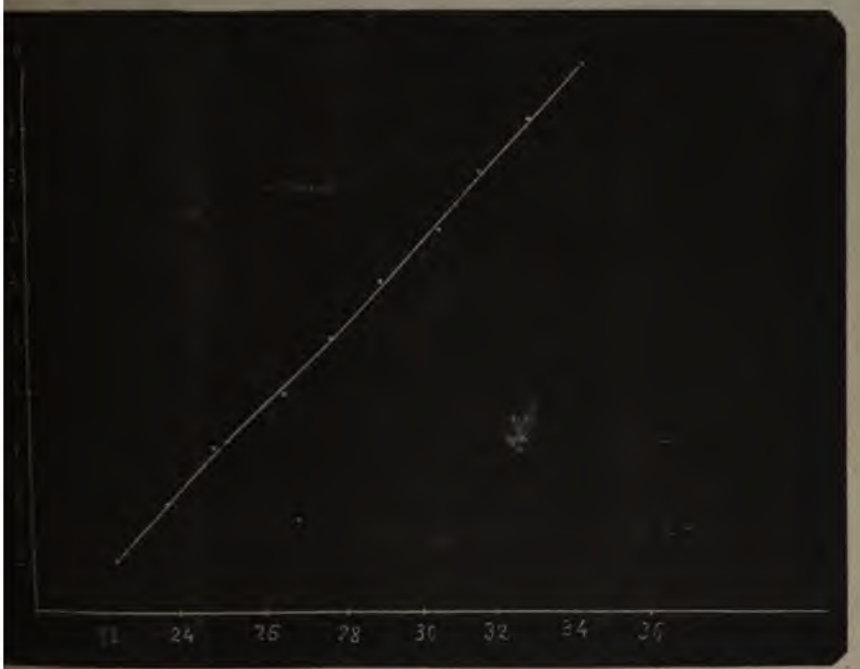


Fig. 1. Conducibilità specifiche.

esso, che a quanto sappiamo non era ancora stato studiato, della za neutralizzazione eseguita da noi parimenti col metodo Kohlrausch. A 5 cmc. di una soluzione contenente gr. 0,01501 di acido loroplatinico per ogni cmc., si aggiungevano quantità ogni volta rescenti di NaOH N/40, riportando il volume a 25 cmc. Ecco i aleri ottenuti:

Cmc. NaOH N/40	Conducib. specifiche	Molec. NaOH per 1 molec. $PtCl^6H^2$
0	3,92	0,000
1	3,69	0,135
2	3,50	0,270
4	3,07	0,540
6	2,71	0,810
7	2,49	0,945
8	2,26	1,080
10	1,85	1,350
12	1,42	1,620
13	1,28	1,755
14	1,18	1,890
15	1,16	2,025
16	1,26	2,160
18	1,45	2,430
20	1,66	2,700

Rappresentiamo graficamente i valori ottenuti (fig. 2). I
adoperati della soluzione platinica richiedevano per la neutra
zione cmc. 14,73 di NaOH N/40 (= 2 molec.). In questo punt
fatti in cui avviene la formazione del sale neutro la conduci
cessa di diminuire e la linea che rappresenta l' andamento
conducibilità mostra ivi, come vedesi, un cambiamento mar
simo di direzione. Da ciò deducesi, come è noto, non solo cl
cido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ esiste in soluzione acquosa come
acido bibasico, ma che i suoi due atomi di idrogeno sono entr
egualmente dissociati a simiglianza di quello che è stato tr
per l'acido solforico [1] e per l'acido selenico [2], mostrando ne
tipo complesso uno dei più alti gradi di stabilità.

Questo contrasto così rilevante nel grado di stabilità degli
clorostannico e cloroplatinico trova inoltre una grande conf
anche nel comportamento dei relativi sali. Così, a grande
renza del cloroplatinato di potassio $PtCl^6K^2$ che può essere b
in soluzione acquosa senza che si alteri menomamente, il cloro

[1] Whitney, Zeitschr. phys. Chemie, *20*, 45.
[2] Miolati e Mascetti, Gazz. Chim. Ital., *31*, 111.

o di potassio $SnCl^6K^2$, anche alla temperatura ordinaria, specie in soluzioni diluite, si idrolizza subito: le soluzioni di questo mono tosto una forte reazione acida e dopo qualche tempo si in abbondante precipitato di acido stannico. Con questa disso- ione molecolare ed idrolitica del clorostannato di potassio con- a il fatto che non ci è stato possibile dalle soluzioni acquose

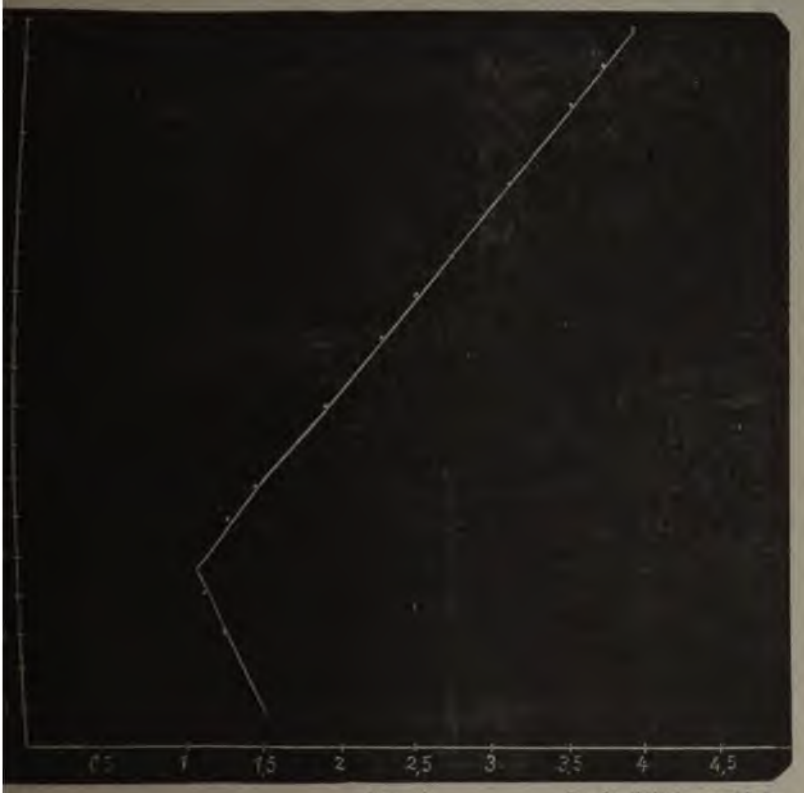


Fig. 2 Conducibilità specifiche.

che molto concentrate di questo sale ottenere per doppio scam- , con soluzioni metalliche, clorostannati insolubili. Mentre ciò ossibile, come è noto, partendo dal cloroplatinato potassico, il ale esiste in soluzioni acquose anche molto diluite normalmente sociato, come lo mostrano i valori di conducibilità equivalente vati da Walden [1] per questo sale ($\Delta = 21{,}3$).

[1] Zeitschr. phys. Chemie, 2, 78.

Volendo concludere devesi ammettere che sia l'acido clorostannico in confronto del cloroplatinico, sia i clorostannati in confronto dei cloroplatinati, malgrado la perfetta analogia che mostrano apparentemente nella loro costituzione, si presentano dal lato chimico nel loro comportamento generale con caratteri di stabilità così marcatamente diversi da dover ritenere debolissimo l'anione $(SnCl^6)''$. E' appunto in causa di ciò che non si rendono possibili, come si è visto, per l'acido clorostannico le sostituzioni degli atomi di cloro con ossidrili che nel caso del platino formano invece quella serie così completa di acidi, da noi esposta in principio di questa Nota.

II. *Costituzione degli stannati.*

Passiamo ora ad occuparci degli stannati, prendendo anzitutto in considerazione gli stannati di sodio e di potassio.

Intorno a questi stannati, cui oggidì si attribuisce universalmente la formola $SnO^3X'_2$, $3H^2O$, esistono numerose Memorie riferentisi più che altro ai metodi di preparazione, essendo, come è noto, lo stannato di sodio (Präparirsalz) largamente adoperato nella industria tintoria. Basterà perciò citare i lavori di Moberg [1], di Frémy [2], di Marignac [3], di Ordway [4] e di Ditte [5]. Sono tutti concordi questi chimici nello attribuire ai due stannati la formola $SnO^3X'_2$, $3H^2O$, tranne Frémy (loc. cit.) che ha loro assegnato la formola $SnO^3X'_2$, $4H^2O$, stabilendo però, nelle analisi da lui eseguite, la percentuale dell'acqua soltanto per differenza.

I modi di preparazione dei due stannati alcalini, lasciando in disparte quelli industriali, sono varî. Possono ottenersi agendo con un eccesso di idrato alcalino su una soluzione di cloruro stannico (Frémy), sia facendo agire l'idrato stannoso in soluzione concentrata e bollente di idrato potassico (Ditte), sia fondendo l'acido metastannico con un eccesso di idrato alcalino (Frémy, Marignac).

È quest'ultimo metodo, perfezionato da Marignac sulle orme

(1) Berzelius Jahresberichte, 22, 142.
(2) Ann. de chimie et phys. [3] 12, 460; 23, 385.
(3) Ann. min. (5) 15, 278; Oeuvres complètes, I, 591.
(4) Jahresberichte, 1865, 240.
(5) Ann. de chimie et phys. [5] 27, 145.

delle indicazioni di Frémy, più conveniente e preferibile agli altri per il maggior rendimento, che noi abbiamo seguito per la preparazione dei due sali alcalini.

Per purificare gli stannati di sodio e di potassio, dopo averli raccolti e ben spremuti alla pompa, si agitavano rapidamente e per un paio di volte, con poca acqua fredda, e si lavavano quindi con alcool etilico (nel quale sono insolubili) fino a scomparsa completa della reazione alcalina. I due stannati così ottenuti e purificati venivano seccati prima su cloruro di calcio, poi in istufa a 100°, ove, lungamente mantenuti, non perdono nulla del proprio peso. Le analisi che qui sotto riportiamo furono infatti da noi eseguite sui sali seccati a 100°, e confermano per questi sali la formola $SnO^3X^2, 3H^2O$.

Intorno alla determinazione dell'acqua, da dedursi dalla perdita di peso per arroventamento del sale, ci soffermeremo più sotto estesamente.

Sale di sodio $SnO^3Na^2, 3H^2O$.

I. Sost. gr. 0,4128, gr. 0,2318 SnO^2, gr. 0,1618 SO^4Na^2.
II. » » 0,4731, » 0,2648 » » 0,1845 »
III. » » 0,9439, » 0,1896 H^2O.
IV. » » 1,2337, » 0,2542 »

	Trovato I	Trovato II	Trovato III	Trovato IV	Trovato da Marignac	Calcolato per $SnO^3Na^2, 3H^2O$
Sn	44,18	44,03	—	—	43,93	44,44
Na	17,60	17,51	—	—	17,04	17,29
H^2O	—	—	20,09	20,06	20,51	20,27

Sale di potassio $SnO^3K^2, 3H^2O$.

I. Sost. gr. 0,4746, gr. 0,2366 SnO^2, gr. 0,2774 SO^4K^2.
II. » » 0,4428, » 0,2210 » » 0,2590 »

	Trovato I	Trovato II	Trovato da Marignac	Calcolato per $SnO^3K^2, 3H^2O$
Sn	39,22	39,27	39,98	39,65
K	26,24	26,26	26,27	26,20
H^2O	—	—	—	18,09

È d'uopo ora, come si è detto, fermarci sull'azione che il calore esercita sovra questi due stannati alcalini, perchè è appunto da questa azione che noi deduciamo una prima prova che le tre molecole di acqua degli stannati non possono riguardarsi come acqua di cristallizzazione.

I. Alla temperatura di 100° i due stannati di sodio e di potassio, che pure contengono tre molecole di acqua, non perdono nulla del proprio peso, nè alterano affatto il loro aspetto cristallino, nè la loro solubilità in acqua.

Lo stannato di sodio SnO^3Na^2, $3H^2O$ comincia a perdere acqua soltanto alla temperatura di 140° (0,94 %). Occorre un forte arroventamento per raggiungere la costanza di peso, nel quale caso il sale, come vedesi dalle analisi su riportate, abbandona quantitativamente le sue tre molecole di acqua. Lo stannato così arroventato acquista l'aspetto di una polvere bianca, opaca, la quale non contiene idrato sodico (l'alcool non assume reazione alcalina) nè tracce sensibili di carbonato. Trattando con acqua alla temperatura ordinaria questo sale residuo (SnO^3Na^2), non si avverte la minima elevazione di temperatura. A grande differenza però dal sale sodico idrato (SnO^3Na^2, $3H^2O$), il sale calcinato non accenna menomamente a sciogliersi nell'acqua e, per quanto agitato, torna rapidamente a fondo del recipiente come polvere pesante. Se si eleva la temperatura, l'acqua provoca subito un idrolisi ed il residuo si trasforma in acido stannico, idrolisi che del resto si manifesta notevolmente anche a temperatura ordinaria.

Lo stannato sodico SnO^3Na^2, $3H^2O$ allorchè ha perso per azione del calore tre molecole di acqua, si trasforma adunque in uno stannato (SnO^3Na^2) che non solo non si scioglie inalterato nell'acqua, e tanto meno ha quindi tendenza a riassumere le tre molecole di acqua per tornare al sale originario, ma viene con rapidità dall'acqua stessa decomposto, a grande differenza del sale idrato che si scioglie notevolmente nell'acqua, ove a temperatura ordinaria subisce un'idrolisi di grado molto minore.

Ma ancor più notevole è l'azione del calore sullo *stannato di potassio* SnO^3K^2, $3H^2O$.

Già Frémy (loc. cit.) nella sua prima Memoria sugli stannati, sebbene non abbia dosato l'acqua direttamente nei sali di sodio e

di potassio, si era accorto che lo stannato di potassio esposto alla temperatura del rosso, si disidrata solo in parte (egli giunse ad una perdita del 17 %) e che, calcinato a lungo, una parte della potassa diventava libera. Ad onta di tutto ciò Frémy ammise che lo stannato di potassio poteva ridursi anidro e che era soltanto questione di raggiungere per ciò temperature molto elevate.

Marignac (loc. cit.) asserisce che lo stannato di potassio « perde per calcinazione l'acqua senza fondere, ma la perdita di peso non rappresenta tutta l'acqua allontanata, perchè vi è sempre assorbimento di anidride carbonica, tanto è vero che il residuo fa sempre effervescenza con gli acidi e non si ridiscioglie che molto incompletamente ». A lato delle analisi da noi eseguite sugli stannati di sodio e di potassio, abbiamo riportato, come sopra vedesi, le percentuali trovate da Marignac, dalle quali emerge infatti che mentre egli è riuscito, come noi, a dosare l'acqua nel sale sodico, non riporta affatto la percentuale di acqua relativa al sale di potassio, in coincidenza con quello che anche a noi e occorso sperimentalmente.

Ditte (loc. cit.) ammette infine che lo stannato di potassio perde per azione del calore in prima fase due molecole di acqua, e che riscaldando più oltre si giunge a disidratare completamente il sale. Il sale anidro, secondo Ditte, tende inoltre a riassorbire con molta avidità l'umidità atmosferica e mescolato con piccola quantità di acqua vi si combina istantaneamente svolgendo calore. Anche nelle sue *Leçons sur les métaux* (II, 319) Ditte conferma che lo stannato di potassio può col calore ridursi anidro ed in tale stato è avidissimo di riassorbire l'acqua.

Trovansi adunque concordi Frémy, Marignac e Ditte nello ammettere che il sale $SnO^3K^2, 3H^2O$ possa per forte calcinazione ridursi anidro. Le asserzioni di questi chimici sono in completo disaccordo con i risultati delle nostre prove sperimentali, risultati che per sommi capi così possono riassumersi.

Lo stannato di potassio $SnO^3K^2, 3H^2O$ comincia a perdere acqua soltanto alla temperatura di 130° (1,4 %; a 150° 1,97 %). Arroventato per lungo tempo, in atmosfera d'aria esente di anidride carbonica, dette un massimo di perdita corrispondente al 14,50 %, ben lungi quindi da 18,09 %, calcolato per tre molecole di acqua.

Dopo la calcinazione esso perde completamente, come il sale sodico, l'aspetto lucente e si riduce ad una polvere bianca, opaca, pesante.

Anche soltanto riscaldato a 130°-140° (temperatura minima a cui comincia a perdere acqua), accenna già notevolmente a decomporsi in acido stannico e potassa (idrato e carbonato), vale a dire non possono col calore allontanarsi tracce di acqua dalla molecola dello stannato di potassio senza che questa si demolisca.

Calcinato fortemente, ma per breve tempo (10 minuti) lascia un residuo che contiene fortissima quantità d'idrato e carbonato di potassio. Trattato questo residuo con poca acqua è pur vero, come dice Ditte, che si ha una forte elevazione di temperatura, nel mentre resta indisciolto, come sostanza polverosa, il biossido di stagno parzialmente o totalmente scisso dallo stannato. Ma questa elevazione di temperatura provocata dall'acqua sul residuo, è da Ditte erroneamente attribuita allo stannato anidro, avidissimo, secondo tale Autore di ricombinarsi con l'acqua. Essa è invece dovuta unicamente all'idrato di potassio, risultante dalla demolizione dello stannato. Tanto è vero che se si esaurisce prima tale residuo con alcool assoluto (il quale non asporta in tal caso tracce di stagno, ma unicamente l'idrato potassico) e si torna a seccare nuovamente (a 130°) non si ha poi con l'acqua alcuna elevazione di temperatura.

Se si calcina poi lo stannato fortemente e per lo spazio di più ore, il residuo contiene soltanto fortissime quantità di carbonati (l'alcool non assume più reazione alcalina). Trattando con poca acqua questo residuo non si nota più alcuna elevazione di temperatura, venendosi così a confermare che la causa di questa è unicamente da attribuirsi all'idrato di potassio, in quest'ultimo caso completamente trasformato in carbonato dalla più lunga calcinazione all'aria. L'acqua non asporta da questo ultimo residuo tracce di stagno, il che dimostra che la scissione dello stannato per opera di una prolungata calcinazione è totale.

È importante notare che uno di noi ha trovato che anche il platinato potassico $Pt(OH)^6K^2$, qualora venga riscaldato sopra i 100°, perchè possa eliminare acqua, comincia subito a demolirsi, con liberazione di potassa, in modo del tutto analogo a quello che avviene per lo stannato di potassio.

L'insieme di tutti questi fatti sperimentali ora esposti per gli stannati di sodio e di potassio, parla in grande favore di un ufficio ben più notevole tenuto dalle tre molecole d'acqua nella costituzione dei due stannati, di quello che possa essere esercitato dall'acqua di cristallizzazione.

Proseguiamo oltre nella esposizione di altri fatti sperimentali sui quali si poggia la dimostrazione della costituzione degli stannati secondo la formola $[Sn(OH)^6]X'_2$.

II. È noto che gli ossi-platinati alcalini $[Pt(OH)^6]X^2$, e per essi consideriamo il sale potassico $[Pt(OH)^6]K^2$, possono ottenersi bollendo l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ con forte eccesso d'idrato potassico. A somiglianza di ciò partendo dall'acido clorostannico $SnCl^6H^2$, ed agendovi con eccesso d'idrato di potassio, si doveva giungere allo stannato $[Sn(OH)^6]K^2$. L'operare però in soluzioni di acido clorostannico, per lo stato di scissione molecolare in cui questo vi si trova, equivaleva ad agire su soluzioni di cloruro stannico. Frémy (loc. cit.) ha infatti ottenuto lo stannato di potassio SnO^3K^2, $3H^2O$ per azione di un eccesso di idrato potassico sulle soluzioni di cloruro stannico. Noi abbiamo ripetuto questo metodo di preparazione e siamo giunti infatti ad ottenere, sebbene con pessimo rendimento, lo stannato di potassio SnO^3K^2, $3H^2O$, lo stesso che ottiensi dalla fusione dell'acido metastannico con idrato potassico.

Può adunque ottenersi lo stannato di potassio $Sn(OH)^6K^2$ dalle soluzioni di cloruro stannico, come il platinato di potassio $Pt(OH)^6K^2$ può anche essere ottenuto dalle soluzioni di cloruro platinico. Per conveniente azione dell'idrato potassico sui due cloruri platinico e stannico, si precipitano in prima fase gli idrati, stannico $Sn(OH)^4$ e platinico $Pt(OH)^4$, i quali si sciolgono poi nell'eccesso di alcali, combinandosi a due molecole di idrato alcalino, per formare i relativi stannati e platinati complessi:

$$Sn(OH)^4 + 2KOH = [Sn(OH)^6]K^2$$
$$Pt(OH)^4 + 2KOH + [Pt(OH)^6]K^2$$

in modo perfettamente analogo a come i cloruri stannico e plati-

nico si addizionano a due molecole di cloruro di potassio per dare il clorostannato ed il cloroplatinato

$$SnCl^4 + 2KCl = [SnCl^6]K^2$$

$$PtCl^4 + 2KCl = [PtCl]^6K^2$$

III. A somiglianza di come dal platinato potassico $[Pt(OH)^6]K^2$ può ottenersi per azione di un acido più forte il relativo acido $[Pt(OH)^6]H^2$, doveva ottenersi dalla soluzione dello stannato potassico $[Sn(OH)^6]K^2$ l'acido esa-ossistannico $[Sn(OH)^6H^2$. Alle formole del platinato e dello stannato di potassio $[Pt(OH)^6]K^2$ ed $[Sn(OH)^6]K^2$ equivalgono, come ben vedesi, anche le due formole $PtO^3K^2, 3H^2O$ ed $SnO^3K^2, 3H^2O$. Se, come dovremo ammettere, le tre molecole d'acqua del platinato e dello stannato invece di essere di cristallizzazione fanno parte integrante della costituzione del sale, dovremo avere nell'un caso o nell'altro, due prodotti ben diversi allorchè provochiamo da questi sali, con un acido più energico, la precipitazione dei relativi acidi platinico e stannico, e precisamente:

$$\begin{array}{cccc} Pt(OH)^6K^2 & Sn(OH)^6K^2 & PtO^3K^2, 3H^2O & SnO^3K^2, 3H^2O \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ Pt(OH)^6H^2 & Sn(OH)^6H^2 & PtO^3H^2 & SnO^3H^2 \end{array}$$

vale a dire nel primo caso un biossido combinato a quattro molecole di acqua, nell'altro un biossido combinato ad una sola molecola di acqua.

Essendo stato dimostrato da uno di noi [1] che dal platinato potassico, a mezzo di un acido, si ottiene sempre l'acido $Pt(OH)^6H^2$, rimaneva ad eseguire questa prova per lo stannato potassico.

A tal uopo abbiamo precipitato dalla soluzione di stannato di potassio l'acido stannico a mezzo di una limitata quantità di acido cloridrico diluito, raffreddando con ghiaccio. Si lavò con acqua fredda ripetutamente il precipitato gelatinoso, si raccolse su filtro e si lasciò seccare su carta, esposto all'aria. Dopo sei giorni di tale

[1] Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie, *44*, 168 (1905).

essiccamento la percentuale dell'acqua era divenuta costante e tale si mantenne anche dopo un mese di tempo. Riportiamo i risultati delle analisi eseguite su quest'acido stannico; il biossido di stagno, residuo della calcinazione, veniva ripesato per controllo anche dopo di avere asportato con acqua le piccole impurezze rimaste aderenti al precipitato, malgrado i numerosi lavaggi.

I. Sost. gr. 0,3154, gr. 0,2524 SnO^2

II. » » 0,4431, » 0,0818 H^2O

III. » » 0,5632, » 0,1052 »

	Trovato I	Trovato II	Trovato III	Calcolato per $SnO^2, 2H^2O$
Sn	62,96	—	—	63,54
H^2O	—	18,46	18,67	19,36

L'acido stannico analizzato corrisponde quindi alla formula $SnO^2, 2H^2O$ ossia $Sn(OH)^4$. La precipitazione dell'acido stannico dallo stannato di potassio era già stata fatta da Frémy, il quale ottenne un idrato che, seccato *nel vuoto*, aveva la composizione SnO^2, H^2O. Infatti se l'idrato $Sn(OH)^4$, stabile nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione, si pone allo stato polverizzato all'azione del vuoto, esso si riduce ad SnO^3H^2. Per la dimostrazione che ci eravamo proposti giova egualmente l'aver ottenuto dallo stannato $Sn(OH)^6K^2$ l'idrato $Sn(OH)^4$ che non può certamente supporsi derivato dal tipo $SnO^3K^2, 3H^2O$, il quale avrebbe dovuto dare l'idrato SnO^3H^2.

Anche nel caso dei tipi ossidrilati riscontriamo adunque un minor grado di stabilità delle forme stanniche in confronto di quelle platiniche. Così noi sappiamo che l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ deve essere scaldato a 160° nel vuoto ed in presenza di potassa per ridursi a cloruro platinico $PtCl^4$, mentre l'acido clorostannico $SnCl^6H^2$ si riduce a cloruro stannico $SnCl^4$. nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione. A somiglianza di ciò, mentre l'acido esa-ossiplatinico $Pt(OH)^6H^2$, che deriva dai platinati, è stabile e si riduce ad idrato platinico $Pt(OH)^4$ soltanto scaldato per qualche tempo a 100°, l'acido esa-ossistannico $Sn(OH)^6H^2$, che

dovrebbe derivare dagli stannati, è logico ammettere sia instabile e che, anche soltanto esposto all'aria, si riduca ad idrato stannico $Sn(OH)^4$.

In concordanza con ciò vedremo più oltre dallo studio delle conducibilità elettriche delle soluzioni acquose diluite, risulterà parimenti la minore stabilità degli stannati in confronto dei platinati, in armonia con quella differenziazione costante di stabilità che regna tra tutti questi eguali tipi di composti stannici e platinici.

IV. Un altro fatto molto notevole che parla in favore della nuova interpretazione da darsi agli stannati secondo la formola $Sn(OH)^6X^2$ in luogo della formola $SnO^3X^2, 3H^2O$, ci vien fornito dalla costituzione di alcuni stannati insolubili che prendono origine allorchè si mescola una soluzione di stannato alcalino con quella di alcuni sali metallici. Nel doppio scambio che avviene nella formazione dei sali insolubili, se veramente allo stannato di potassio spetta la formola $[Sn(OH)^6]K^2$, devonsi evidentemente ottenere stannati insolubili del tipo $[Sn(OH)^6]X''$, mentre se allo stannato compete la formola $SnO^3K^2, 3H^2O$, devonsi ottenere stannati insolubili del tipo SnO^3X''.

Come sotto vedremo, i sali da noi analizzati appartengono tutti al tipo $[Sn(OH)^6]X''$, confermando appieno che la costituzione che compete a tali stannati è veramente quella rappresentata dalla formula ossidrilata.

Al contrario degli stannati di sodio e di potassio, dei quali, come abbiamo visto, si sono occupati parecchi chimici, può ben dirsi che gli unici che si sieno occupati di altri stannati metallici (sempre del tipo α) sieno Ditte [1] e Moberg (loc. cit.) de' cui lavori terremo conto al momento opportuno.

Abbiamo tentato anzitutto di preparare lo stannato di argento, precipitando con soluzione di nitrato di argento una soluzione di stannato di potassio, purissimo. Si forma in tal caso un precipitato amorfo, fioccoso, di colorito dapprima giallognolo, che poi imbrunisce rapidamente ed allo stato di secchezza assume un colorito marrone-scuro. Le numerose analisi eseguite su questo sale, seccato su acido solforico fino a costanza di peso, sebbene si

[1] Comptes-Rend., 96, 701 (1883).

avvicinino moltissimo ai valori che si calcolano per la formula $Sn(OH)^6Ag^2$, non offrono le coincidenze desiderabili, in seguito ad alterazioni cui va forse soggetto il sale.

Una notevole stabilità è assunta al contrario dal:

Sale di piombo $[Sn(OH)^6]Pb$.

È un precipitato bianco, amorfo, che si ottiene aggiungendo, a temperatura ordinaria, ad una soluzione di stannato di potassio una soluzione di nitrato di piombo. Lavato con acqua a temperatura ordinaria e seccato su acido solforico fino a costanza di peso, si mostra come una polvere bianca, amorfa, solubile in acido nitrico diluito (tipo α-stannico) e del tutto insolubile in acqua. Il sale mantenuto in istufa a 100° non perde che il 0,95 % di acqua (calcolato per $3H^2O = 12,65$ %), e perde tutta l'acqua soltanto per arroventamento.

I. Sost. gr. 0,3102, gr. 0,2190 $PbSO^4$, gr. 0,1079 SnO^2.
II. » » 0,4541 » 0,3208 » » 0,1568 »
III. » » 0,6581, » 0,0771 H^2O.
IV. » » 0,7026, » 0,0836 »

	Trovato I	II	III	IV	Calcolato per $Sn(OH)^6Pb$
Sn	27,37	27,17	—	—	27,72
Pb	48,23	48,25	—	—	48,40
H^2O	—	—	11,72	11,90	12,65

Il sale di piombo $[Sn(OH)^6]Pb$ allorchè è stato calcinato ed ha perso le tre molecole di acqua assume un colorito giallognolo. Non è improbabile che esso si trovi così ridotto ad un miscuglio di biossido di stagno e protossido di piombo. Il sale di piombo disidratato, tenuto a contatto lungamente con acqua, sia a temperatura ordinaria, che all'ebollizione, rimane del tutto inalterato come polvere pesante, giallognola, al fondo del recipiente.

Sale di bario $[Sn(OH)^6]Ba$, $4H^2O$.

Uno stannato di bario di formola SnO^3Ba , $6H^2O$ era stato ottenuto da Moberg (loc. cit.) per doppio scambio dallo stannato di potassio con cloruro di bario.

Altro stannato di bario era pure stato ottenuto da Ditte (loc. cit.), mescolando una soluzione di stannato di potassio con una satura di barite, ovvero con una soluzione satura a freddo di cloruro di bario. Ditte assegnò allo stannato di bario così ottenuto la formola SnO^2 , $2BaO$, $10H^2O$. Noi abbiamo preparato questo sale di bario per doppio scambio del sale potassico. Venne bene lavato con acqua a temperatura ordinaria, seccato prima all'aria e poi su cloruro di calcio, fino a costanza di peso. È un sale bianco, polveroso, completamente solubile in acido nitrico diluito, pochissimo solubile in acqua, ed esente di carbonati.

Le nostre analisi portano ad ammettere per questo sale la formola $[Sn(OH)^6]Ba$, $4H^2O$, la quale differisce da quella assegnata da Moberg allo stesso sale solo per una molecola di acqua in più. (È da notarsi in proposito che Moberg non ha dosato l'acqua in questo sale).

A 100° (ovvero nel vuoto su acido solforico), esso, come si vedrà dalle analisi, perde *soltanto* quattro molecole di acqua, riducendosi ad $[Sn(OH)^6]Ba$ e mostrando così nettamente la differenza che esiste fra le tre molecole di acqua interna di costituzione (resistenti a 100°) e le quattro molecole che si allontanano a 100° e che vanno considerate come acqua di cristallizzazione.

Il sale seccato a 100° mantiene perfettamente il suo colorito bianco, mentre il residuo della calcinazione presenta un colorito lievemente giallognolo; è esente da carbonati. Abbiam seguito di venti in venti gradi, fino a 200°, la perdita dell'acqua che subisce questo sale di bario con l'elevarsi successivo della temperatura, e riportiamo qui sotto i dati ottenuti che dimostrano, come vedesi che alla temperatura di 200° persiste ancora nel sale una quantità di acqua superiore a quella corrispondente ad una molecola:

Temperatura	Perdita acqua % di sostanza	Molec. H^2O per 1 molec. di sale
100°	17,17	4 (calc. 16,76)
120°	19,27	
140°	20,85	5 (calc. 20,95)
160°	21,62	
180°	22,65	6 (calc. 25,14)
200°	23,80	

Ed ecco i risultati ottenuti nell'analisi:

I. Sost. gr. 0,4596, gr. 0,1566 SnO^2, gr. 0,1490 SO^4Ba.
II. » » 0,3642, » 0,1245 » » 0.1968 »
III. » » 0,3492, » 0,1208 » » 0,1895 »
IV. » » 0,4000, » 0,0692 H^2O, (a 100°).
V. » » 0,9407, » 0,1603 » (»).
VI. » » 0,3443, » 0,1008 » (per calcinaz.).
VII. » » 0,6674, » 0,2017 » (»).

	Trovato							Calcolato per	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	$[Sn(OH)^6]Ba$. $4H^2O$	$SnO^2 2BaO$, $10H^2O$
	26,82	26,91	27,22	—	—	—	—	27,56	18,59
	31,85	31,76	31,90	—	—	—	—	31,95	43,11
) (a 100°)	—	—	—	17,3	17,04	—	—	16,76	—
)(per calcin.)	—	—	—	—	—	29,27	30,17	29,32	28,27

Spetta quindi allo stannato di bario la formola $[Sn(OH)^6]Ba$, H^2O, in corrispondenza del tipo $[Sn(OH)^6]K^2$ da cui deriva. A lo delle percentuali calcolate per tale formola, abbiamo posto raffronto le percentuali che si calcolano secondo la formola SnO^2, $2BaO$, $10H^2O$ che Ditte (loc. cit.) ha creduto di attribuire questo sale, pur preparato nelle identiche condizioni seguite da i. Si vedrà così la grande discordanza esistente fra le percentali risultanti dalle nostre analisi e quelle calcolate secondo la mola di Ditte.

Sale di calcio $[Sn(OH)^6]Ca$.

Moberg ha pure preparato per doppio scambio uno stann di calcio cui assegnò la formola SnO^3Ca , $4H^2O$.

Anche Ditte ha ottenuto uno stannato di calcio al quale attribuito la formola SnO^2 , CaO , $5H^2O$. Noi abbiamo prepar questo sale versando una soluzione di stannato di potassio in eccesso di soluzione di cloruro di calcio. Si ottiene così, nell' in che si mescolano le soluzioni, un precipitato gelatinoso il qu a 100°, su bagno-maria, acquista un aspetto polveroso, bianco nemente cristallino. È solubile in acido nitrico diluito, insolu in acqua. Seccato anche nel vuoto su acido solforico si manti della formola $[Sn(OH)^6]Ca$, ed a 100° non subisce che una per insignificante di acqua, corrispondente al 0,36 %. Anche per qu sale abbiamo voluto seguirne la perdita di acqua, con elevaz successive di temperatura, fino a 200°.

Ecco i risultati:

Temperatura	Perdita acqua % di sostanza	Molec. H^2O per 1 di $[Sn(OH)^6]Ca$
100°	0,36	—
120°	2,50	—
140°	2,84	—
160°	3,00	—
200°	4,63	1 (calc. 6,91 %).

A 200° il sale $[Sn(OH)^6]Ca$ non giunge, come vedesi, a dere neppure una delle tre molecole di acqua di costituzione corre infatti una calcinazione prolungata per allontanare dal tutta l'acqua.

I. Sost. gr. 0,3843, gr. 0,2192 SnO^2, gr. 0,0842 CaO.
II. » » 0,3453, » 0,1963 » » 0,077 »
III. » » 0,7210, » 0,1524 H^2O.
IV. » » 0,5451, » 0,1158 »

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	$[Sn(OH)^6]Ca$	$SnO^2, CaO, 5H^2O$
Sn	44,87	44,73	—	—	45,48	39,95
Ca	15,65	16,02	—	—	15,35	13,49
H^2O	—	—	21,14	21,25	20,75	30,36

Come vedesi la formola che noi attribuiamo allo stannato di calcio $[Sn(OH)^6]Ca$ differisce per una sola molecola di acqua da quella di Moberg e per due da quella di Ditte.

Sale di stronzio $[Sn(OH)^6]Sr$.

Anche lo stannato di stronzio era stato già preparato da Ditte, e questi gli aveva assegnata la formola $2SnO^2, 3SrO, 10H^2O$. Fu preparato come fece Ditte aggiungendo una soluzione satura di idrato di stronzio o di cloruro di stronzio ad una di stannato di potassio, o anche viceversa. Di aspetto gelatinoso tostochè si precipita, diviene su bagno-maria di aspetto finemente polveroso, bianco. Nel vuoto su acido solforico non perde nulla del proprio peso. A 100° non perde che il 0,33 % di acqua; a 140° il 0,97 % (calcolato per una molecola di acqua = 5,85 %). Occorre anche qui una calcinazione per allontanare completamente le tre molecole di acqua.

I. Sost. gr. 0,3463, gr. 0,1660 SnO^2, gr. 0,2045 SO^4Sr.
II. » » 0,3988, » 0,2346 SO^4Sr.
III. » » 0,6138, » 0,1088 H^2O.
IV. » » 0,5330, » 0,0956 »

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	$[Sn(OH)^6]Sr$	$2SnO^2 3SrO, 10H^2O$
Sn	37,71	—	—	—	33,45	29,92
Sr	28,15	28,04	—	—	28,43	38,18
H^2O	—	—	17,72	17,90	17,54	22,75

Pure in questo caso il sale di stronzio appartiene allo stesso tipo di stannati $[Sn(OH)^6]X''$ e le nostre analisi discordano in modo assoluto dalla formola che Ditte ha attribuito a tale stannato.

L'esistenza degli stannati insolubili ora descritti, appartenenti tutti al tipo $[Sn(OH^6)]X''$, ed in cui l'anione $[Sn(OH)^6]''$ è passato sempre per doppio scambio dall'una all'altra molecola, precisamente come per i platinati l'anione $[Pt(OH)^6]''$, conferma in modo non dubbio la nuova interpretazione da darsi alla costituzione degli stannati e mostra anche che gli ossistannati $[Sn(OH)^6]X''$ sono molto più stabili nel loro complesso di quello che i clorostannati $[SnCl^6]X''$ coi quali, come si è visto, non è possibile effettuare doppi scambi.

Questa maggiore stabilità delle soluzioni degli stannati in confronto a quella dei clorostannati, che in soluzione acquosa abbiamo visto essere completamente dissociati, ci viene del resto dimostrata anche dalla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di stannato di potassio $[Sn(OH)^6]K^2$. Abbiamo infatti determinato la conducibilità equivalente di soluzioni di $^1/_2 [Sn(OH)^6]K^2$ a partire dalla diluizione $v = 32$ litri a giungere a $v = 1024$ litri. I valori qui riportati sotto μ_1 e μ_2 riferisconsi a due pesate differenti dello stesso sale. Temperatura del termostato $= 25^0$ C.

	$^1/_2 [Sn(OH)^6]K^2$			$^1/_2 [Pt(OH)^6]K^2$
V	μ_1	μ_2	μ (Media)	μ
32	97,4	97,5	97,5	93,7
64	105,4	105,6	105,5	97,6
128	112,6	113,2	112,9	102,1
256	122,4	122,8	122,6	105,5
512	134,7	134,9	134,8	109,6
1024	155,1	155,8	155,5	113,6
		$\Delta = 58,0$		$\Delta = 19,9$

Per la soluzione di stannato cui si riferiscono i valori indicati sotto μ_1 vennero ripetute le determinazioni di conducibilità dopo i seguenti intervalli di tempo:

V	dopo 24 ore	dopo 72 ore	dopo 120 ore	dopo 168 ore
32	108,0	114,0	119,5	119,7
64	115,8	130,5	136,5	136,4

I valori trovati di conducibilità equivalente, e quello di $\Delta = 58,0$, stanno ad indicare che lo stannato di potassio, a grandi diluizioni acquose è in parte idrolizzato, il che vien reso anche evidente dall'aumento graduale dei valori stessi della conducibilità per la soluzione N/32 dopo determinati periodi di tempo.

A lato dei valori ottenuti per lo stannato abbiamo riportati quelli che uno di noi ha trovato per le soluzioni di platinato potassico $^1/_2 [Pt(OH)^6]K^2$, dai quali ultimi emerge che questo sale complesso segue invece la nota legge di Ostwald e Walden e trovasi anche a grandi diluizioni acquose normalmente dissociato, concordemente a tutta la maggiore stabilità che domina in questi composti platinici in confronto dei relativi stannici.

Prima di terminare riteniamo sia opportuno riassumere per sommi capitoli i fatti sperimentali sovra esposti, in base ai quali crediamo debba attribuirsi agli stannati la formola $[Sn(OH)^6]X''$:

1° L'azione del calore sugli stannati solidi:

a) Gli stannati esaminati, tutti del tipo $[Sn(OH)^6]X'_2$ non perdono nulla o quantità insignificanti delle loro tre molecole di acqua alla temperatura di 100°. È necessario in ogni caso una forte elevazione di temperatura per allontanare dagli stannati le tre molecole di acqua; in alcuni casi (ad es.: sale di calcio) alla temperatura di 200° non si allontana ancora una quantità di acqua corrispondente ad una molecola.

b) Il sale potassico $[Sn(OH)^6]K^2$ appena comincia a perdere acqua a 140°, comincia pure a decomporsi in acido stannico e potassa; non possono cioè allontanarsi da esso quantità anche minime di acqua, senza che la sua molecola si demolisca, in perfetto accordo con quello che avviene per il platinato potassico $[Pt(OH)^6]K^2$.

c) I sali di sodio (solubile), di piombo, calcio, stronzio, e bario (insolubili) dopo aver perso con una forte elevazione di temperatura le tre molecole di acqua, ed essersi ridotti al tipo $SnO^3X'_2$, messi poi in contatto con acqua, non accennano affatto a riassumere le tre molecole di acqua e tornare al tipo originario.

2°. Come il platinato potassico $[Pt(OH)^6]K^2$ può ottenersi anche dal cloruro platinico $PtCl^4$, per azione di idrato di potassio in eccesso, così lo stannato di potassio $[Sn(OH)^6]K^2$ può derivarsi anche dal cloruro stannico $SnCl^4$.

3°. L' idrato stannico proveniente dallo stannato di potassio $[Sn(OH)^6]K^2$ presenta un grado di idratazione tale $(Sn(OH)^4)$ che non potrebbe immaginarsi derivato dal tipo $SnO^3K^2, 3H^2O$.

4°. La facoltà che ha il sale $[Sn(OH)^6]K^2$ di dare doppi scambi con le soluzioni metalliche dando origine a stannati insolubili, nei quali si conserva sempre il tipo $[Sn(OH)^6]X'_2$.

5°. L'isomorfismo infine delle forme cristalline dello stannato $[Sn(OH)^6]K^2$ col platinato $[Pt(OH)^6]K^2$.

Considerazioni generali.

Dallo insieme dei fatti sperimentali sovra esposti risulta adunque che agli stannati da noi presi in considerazione, a somiglianza dei platinati $[Pt(OH)^6]X'_2$, spetta la formola $[Sn(OH)^6]X'_2$. Questo nuovo tipo di sali ossidrilati va riferito ai clorosali $[PtCl^6]X'_2$, dai quali infatti i primi possono derivarsi, agendo in modo conveniente con forte eccesso di idrato alcalino. Ma possono anche, come si è visto, esser quelli derivati dai relativi cloruri $PtCl^4$ ed $SnCl^4$, a mezzo parimenti di un eccesso di idrato alcalino. Si ha così in prima fase la precipitazione dei rispettivi idrati $Pt(OH)^4$ ed $Sn(OH)^4$, che passano subito a combinarsi con due molecole di idrato alcalino, per dare gli ossiplatinati $[Pt(OH)^6]X'_2$ ed ossistannati $[Sn(OH)^6]X'_2$, a perfetta somiglianza di come i due cloruri $PtCl^4$ ed $SnCl^4$ si combinano a due molecole di cloruro alcalino per dare i clorosali $[PtCl^6]X'_2$ ed $[SnCl^6]X'_2$. Vale a dire gli idrati platinico e stannico ci si presentano in tal caso con la proprietà di *addizionarsi* a due molecole di idrato alcalino per dare ossi-sali di tipo complesso, discostandosi dal comportamento finora noto degli altri idrati metallici, dai quali si ammettono derivati soltanto tipi salini di sostituzione (ad es.: ZnO^2Na^2, AlO^3Na^3, ecc.).

Non è da escludersi che anche dagli idrati stannico e platinico possano ottenersi altri tipi salini. Così per azione del calore sugli stannati $[Sn(OH)^6]X'_2$, in tutti i casi in cui le molecole di questi non si scindono, si giunge, come si è visto, a sali del tipo $SnO^3X'_2$ che possono ben riferirsi al meta-acido SnO^3H^2. Ne è da escludersi parimenti, per quanto poco o nulla si conosca ancora in proposito, che alcuni sali del tipo $SnO^3X'_2$ possano essere ottenuti per via

ca: così, per es.: fortemente arroventando miscugli di SnO^2 e O si giungerebbe secondo Ditte (loc. cit.) al sale SnO^3Ca.

Ma sali che possano riferirsi a tipi di sostituzione (orto o meta) gli idrati platinico $Pt(OH)^4$ e stannico $Sn(OH)^4$ non possono, a tanto si conosce finora, esser direttamente ottenuti per via umida rchè questi qualora si trovino ad agire con soluzioni di idrati alini, non fanno che addizionarvisi dando luogo alla formazione i sali complessi $[Pt(OH)^6]X^2$ ed $[Sn(OH)^6]X^2$.

Noi abbiamo già compiuto altre ricerche con le quali si è poto sperimentalmente definire anche nel campo dei piombati l'esinza di ossisali del tipo $[Pb(OH)^6]X'_2$, perfettamente analoghi ai atinati e stannati di cui ci siamo già occupati.

Da misure cristallografiche, eseguiteci gentilmente dietro noro invito dal Dott. Zambonini, è risultato inoltre che esiste un rfetto isomorfismo tra le forme cristalline dei tre ossisali:

$$Pt(OH)^6K^2 \quad , \quad Sn(OH)^6K^2 \quad , \quad Pb(OH)^6K^2$$

nto da costituire una nuova serie di sali isomorfi e da portare i validissimo appoggio all'analogia di costituzione esistente fra iesti ossisali.

Renderemo noti fra breve i risultati di queste nostre ricerche.

Roma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Sulla determinazione di alcune idrazidi.

Nota di C. MASELLI [1].

(Giunta il 16 agosto 1904).

La maggior parte dei metodi finora seguiti per determinare il ruppo carbonilico sono indiretti e mirano a stabilire la quantità el reattivo rimasta non combinata ad un dato peso del composto ontenente il gruppo — CO —. Nel caso degli idrazoni, ad esemio, siccome l'idrazina o la fenilidrazina che servono a generarli, no energicamente ossidati dalla soluzione alcalina di ossido di me, secondo gli schemi:

[1] Presentata alla Società chimica di Roma nella Seduta del 25 ottobre 1903 (v. Rendiconti della Società, anno I, pag. 111).

$$NH_2 . NH_2 + O_2 = 2H_2O + N_2 , \quad (^1)$$

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + O = H_2O + N_2 + C_6H_6 ,$$

così si suole trattare le aldeidi e i chetoni con una quantità cedente di fenilidrazina e determinare quindi l'eccesso della ossidandola con la soluzione bollente del Fehling (²).

Il metodo iodometrico di E. v. Meyer (³) si presta ottimam quando nella soluzione, accanto all'idrazone, esiste soltanto fen drazina libera o sotto forma di cloridrato; ma non si può imp gare se l'idrazone è stato preparato con l'aiuto dell'acetato sod e, in generale, quando nel liquido sono presenti corpi capaci reagire col iodio o l'acido iodico e l'acido solforoso. La scompos zione della fenilidrazina, in soluzione diluita, per effetto del iod in eccesso, è quantitativa ed avviene nel rapporto:

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + 2J_2 = 3HJ + N_2 + C_6H_5 . J.$$

Taluni di questi metodi possono inoltre servire per la determinazione delle idrazidi, per le quali, impiegando il reattivo di Fehling all'ebollizione, l'ossidazione ha luogo sempre secondo lo schema: (⁴)

$$R - CO . HN . NH . C_6H_5 + O = R - CO . OH + N_2 + C_6H_6$$

Causse (⁵) si serve dell'acido arsenico, il quale dalle idrazine sostituite viene ridotto in acido arsenioso:

$$As_2O_5 + C_6H_5 . NH . NH_2 = N_2 + H_2O + C_6H_5 . OH + As_2O_3$$

e titola la quantità formatasi di quest'ultimo con una soluzione di iodio in presenza di bicarbonato:

$$As_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O = 4HJ + As_2O_5 ;$$

(¹) Petersen, Zeitschrift f. anorg. Chemie, *5*, 1.

(²) Strache, Monatshefte f. Chem., *12*, 524; *13*, 299 — Benedikt e Strache, M *14*, 270 — Jolles, Ost., Apoth. Zeitung, *30*, 198 — Kitt, Ch. Zeitung, *22*, 338.

(³) J. pr. (2), *36*, 115 — Stollé, J. pr. (2), *66*, 332.

(⁴) Strache, Kitt e Iritzer, Monatshefte f. Ch., *12*, 526; *13*, 316; *14*, 37. — Cfr. Holleman e De Vries, Rec. des travaux chim. des Pays-Bas, *10*, 229. — De Vries, Ber. deut. chem. Gesell., *27*, 1521; *28*, 2611 — Petersen, Z. anorg., 5, 2.

(⁵) Comp. rend. de l'Ac. des Sciences, *125*, 712. — Bull. Soc. chim. de Paris (3), *19*, 147,

pure, aggiunge una quantità misurata della soluzione di acido senico, ed a reazione compiuta determina l'eccesso di questo.

Allo stesso scopo servono ancora quasi tutti i metodi suggeri per la determinazione dell'idrazina e dei suoi sali. Questi doggi si limitano a determinazioni gasometriche o volumetriche e no tutti fondati sullo spiccato potere riducente dell'idrazina. Inti, quando questa base si trova in presenza di cloruro di plao, di biossido di manganese, di acetato ferrico od altri sali, si era in ogni caso costantemente un volume di azoto tale che pertte di calcolare la quantità d'idrazina che ha reagito. Si sono indi stabilite le seguenti equazioni:

$$N_2H_4 . 2HCl + 2PtCl_4 = N_2 + 6HCl + 2PtCl_2 \quad (^1).$$

La reazione del biossido di manganese in soluzione acida può sere espressa nel seguente modo (²):

$$MnO_2 + H_2SO_4 . N_2H_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 4H_2O + 2N + H_2SO_4,$$

entre che in soluzione neutra si ha:

$$MnO_2 + 2H_2SO_4 . N_2H_4 + H_2O = 2MnSO_4 + 4H_2O + 2N + N_2H_4 . H_2O.$$

Per azione di altri ossidanti sull'idrazina si hanno reazioni iù complesse; col permanganato potassico o il bicromato e con 'acido iodico, le reazioni avvengono secondo gli schemi:

$$17(N_2H_4.H_2SO_4) + 13O = 13H_2O + 7(NH_4)_2SO_4 + 10N_2 + 10H_2SO_4 \ (^3);$$

$$2K_2Cr_2O_7 + 3NH_2 . NH_2 . H_2SO_4 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 6N + 3H_2SO_4 \ (^4);$$

$$15H_2N.NH_2.H_2SO_4 + 12KJO_3 = 15N_2 + 36H_2O + 6K_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 12J.$$

Quest'ultima reazione avviene però in due fasi (⁵); nella prima si ha:

$$15H_2N.NH_2.H_2SO_4 + 10KJO_3 =$$
$$= 15N_2 + 30H_2O + 5K_2SO_4 + 10H_2SO_4 + 10HJ,$$

(¹) Curtius, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) *38*, 418.
(²) Purgotti. Gazz. chim. ital., XXVI, *b*, 569.
(³) Petersen, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *5*, 1; cfr. Zeitschr. f. analyt. Chemie, *34*, 246.
(⁴) Gazz. chim. ital., XXVI, *b*, 567.
(⁵) Rimini, Gazz. chim. ital., XXIX, *a*, 267.

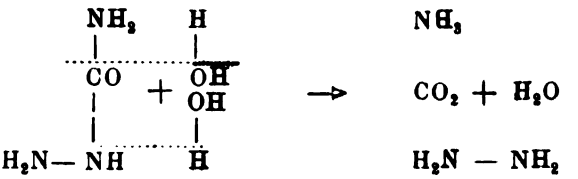
in seguito l'acido iodidrico reagisce con l'eccesso di iodato e pone in libertà del iodio:

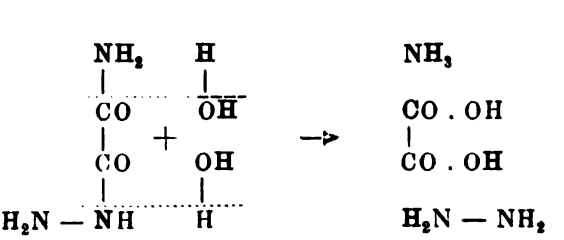
$$10HJ + 2KJO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 6H_2O + 12J.$$

L'impiego dell'acido vanadico in soluzione solforica è consentito soltanto nel caso che l'idrazina sia sola, od anche in presenza dell'idrossilamina e dell'ammoniaca [1].

Io ho esteso lo studio alla semicarbazide e alla semiossamazide.

Già fin dal 1894, quando Thiele e Stange [2] prepararono la semicarbazide per scissione del suo composto con la benzaldeide a mezzo dell'acido cloridrico fumante, era noto che se dal prodotto della reazione si cerca di eliminare la benzaldeide col vapor d'acqua, la maggior parte della semicarbazide formata si decompone in acido carbonico, ammoniaca e idrazina. La poca stabilità del composto mi indusse quindi a tentarne la decomposizione in soluzione acquosa per ebollizione con gli acidi diluiti; avviene infatti che, nelle volute condizioni, la semicarbazide, e in modo analogo anche la semiossamazide, liberano tutta la quantità d'idrazina e di ammoniaca ch'esse possono dare e si decompongono nettamente secondo gli schemi:





di modo che la determinazione quantitativa di queste idrazidi si riduce a quella di uno dei suoi prodotti di decomposizione.

(1) Hoffmann e Küspert, Ber. d. deut. Chem. Gesell., XXXI, 64.
(2) Ber. d. deut. Chem. Gesell., XXVII, 32.

Nel caso della semicarbazide riesce facile e rapido il dosaggio dell'idrazina generatisi nella reazione, operando nel modo seguente:

Si fa bollire, per circa un quarto d'ora, la soluzione acquosa del sale di semicarbazide, acidificata con poco acido solforico, e si aggiunge poscia un eccesso della soluzione titolata di iodato potassico: si ha subito un rapido sviluppo di azoto e separazione di iodio. Si fa nuovamente bollire fino a scacciare tutto il iodio rimasto in soluzione, e quando il liquido è perfettamente scolorato e raffreddato, si titola il iodato rimasto indecomposto.

Conosciuta così la quantità di iodato che ha reagito con l'idrazina, si può calcolare il peso della semicarbazide impiegata, sapendo che ogni molecola di questa ne genera una d'idrazina. Nelle determinazioni fatte ho avuto i seguenti risultati:

Cloridrato di semicarbazide soluzione $N/_{10}$ cmc.	Iodato potassico soluzione $N/_{10}$ cmc.	Iposolfito sodico soluzione $N/_{10}$ cmc.	Cloridrato di semicarbazide	
			Trovato	Differenza
15,00	15,00	17,95	0,1672	+ 0,0001
»	»	17 95	0,1672	+ 0,0001
»	»	17,85	0,1674	+ 0,0003
»	»	18,05	0,1669	— 0,0002
»	»	18,05	0,1669	— 0,0002
	soluz. $N/_{60}$			
15,00	90,00	18,20	0,1665	— 0,0006
»	»	18,20	0,1665	— 0,0006

Ho controllata l'esattezza del metodo determinando ancora la quantità di ammoniaca che si genera nella scomposizione della semicarbazide: dopo aver decomposto l'idrazide nel modo anzidetto ed alcalinizzata la soluzione incolora con idrato sodico, ho distillata l'ammoniaca raccogliendola su acido solforico titolato. I risultati ottenuti sono:

Cloridrato di semicarbazide soluzione $N/_{10}$ cmc.	NH_3 ricavata espressa in cmc. di soluz. $N/_{10}$	Cloridrato di semicarbazide	
		Trovato	Differenza
25,00	24,95	0,2782	0,0005
»	24,90	0,2776	— 0,0011
»	25,00	0,2787	0,0000
»	24,90	0,2776	— 0,0011
»	25,05	0,2793	+ 0,0006

Nel caso della semiossamazide, siccome nella soluzione acida contenente i prodotti della decomposizione si trova pure presente l'acido ossalico, così non è possibile impiegare l'acido iodico per determinare l'idrazina formatasi, poichè questo reagisce anche con l'acido ossalico, ma in modo variabile a seconda della concentrazione delle soluzioni, dell'acidità del liquido e della durata del riscaldamento. Se poi si vuol dosare gazometricamente la quantità d'idrazina col bicromato o col permanganato potassico, avendosi sempre risultati superiori al vero e mai costanti, perchè insieme all'azoto viene a liberarsi una quantità variabile di ossigeno dovuto alla decomposizione dell'ossidante per azione dell'acido impiegato, sarebbe necessario fare assorbire l'ossigeno prima di procedere alla lettura.

È ovvio quindi che in questo caso conviene di più determinare l'ammoniaca formatasi nella decomposizione della semiossamazide, seguendo il metodo già indicato a proposito della semicarbazide. Nel seguente quadro sono riportati i valori ottenuti:

Semiossamazide in soluz. acida N/10 cmc.	NH_3 ricavata espressa in cmc. di soluz. N/10	Semiossamazide	
		Trovata	Differenza
25,00	24,85	0,2560	— 0,0015
»	25,05	0,2580	+ 0,0005
»	24,95	0,2570	— 0,0005
»	24,90	0,2565	— 0,0010
»	25,00	0,2775	0,0000

Il metodo da me esposto è preciso, semplice e rapido, e presumibilmente potrà venire esteso a quelle idrazidi che in modo analogo alla semicarbazide e alla semiossamazide si decompongono con produzione di idrazina.

Roma, R. Laboratorio Chimico della Sanità.

Per la sintesi dei nitro-eteri.

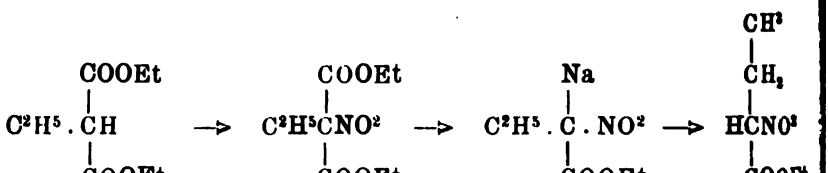
Nota II di C. ULPIANI.

(Giunta il 4 ottobre 1905).

In un lavoro precedente [1] io ho descritto il metodo seguito per la preparazione dell'etere α-nitro-propionico facendo reagire il joduro di metile sul sale ammonico dell'etere nitromalonico e poi decarbossilando il prodotto ottenuto (l'etere nitro-metil-malonico) con alcoolato sodico. Volendo però estendere questo metodo di sintesi ho trovato che i rendimenti diventano sempre più scarsi mano mano che cresce il peso molecolare dei joduri alchilici che si fanno reagire e già nel caso del joduro di etile il rendimento è così poco soddisfacente che ho creduto più conveniente, per preparare l'etere σ-nitro-butirrico, partire dall'etere etil-malonico, tentarne la nitrazione diretta e poi la decarbossilazione con alcoolato sodico.

[1] Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XII, 1° sem., serie V, fasc. 4°.

Effettivamente, mentre l'etere butirrico, come i suoi omologhi, non può essere nitrato per azione diretta dell'acido nitrico, mi è è riuscita invece la nitrazione diretta dell'etere etil-malonico e quindi la preparazione dell'etere nitro-butirrico secondo il seguente schema:



Con ogni probabilità ciò costituisce un metodo generale per la preparazione dei nitro eteri corrispondenti agli acidi $C^n H^{2n} O^2$. Le condizioni necessarie per ottenere la nitrazione completa degli eteri alchil-malonici debbono però essere sperimentalmente determinate: infatti la loro nitrazione deve essere completa perchè gli eteri nitro-alchil-malonici non possono essere separati dagli eteri alchil-malonici sfuggiti alla nitrazione nè per distillazione, nè per salificazione non possedendo essi alcun idrogeno salificabile.

Riferisco le esperienze fatte per determinare le condizioni necessarie per la completa nitrazione dell'etere etilico dell'acido etil-malonico. Premetto che il per cento d'azoto in questo etere è del 6 %.

Gr. 5 di etere etilico dell'acido etil-malonico sono versati poco alla volta in un palloncino contenente 15 grammi di acido nitrico fumante del p. sp. 1,5 raffreddando in acqua corrente. Dopo ½ ora la mescolanza è stata versata in molt'acqua, con che si deposita al fondo del vaso un olio leggermente colorato in giallo.

L'olio, raccolto su filtro e accuratamente lavato, dopo completo essiccamento in essiccatore è stato analizzato:

Gr. 0,2176 di sostanza dettero cmc. 2,3 di N a 26° e mm. 758,4.

Trovato N % 1,17.

Come si vede nelle medesime condizioni in cui l'etere malonico è completamente trasformato in etere nitro-malonico si ha appena un inizio di nitrazione nel caso dell'etere etil-malonico.

In una seconda esperienza l'etere etilico dell'acido etil-malonico è stato mantenuto in contatto coll'acido nitrico fumante (1 di

etere per 3 di acido nitrico) per 6 ore alla temperatura ordinaria. L'olio ottenuto nelle medesime condizioni ha dato i seguenti numeri all'analisi:

Gr. 0,2722 di sostanza dettero cmc. 5,7 d'azoto alla temperatura di 28° e alla pressione di mm. 759,6.

Trovato N % 2,29.

In una terza esperienza il palloncino contenente la miscela dell'etere etil-malonico con l'acido nitrico fumante fu mantenuto per 24 ore alla temperatura ordinaria. All'analisi dell'olio si ebbero i seguenti numeri:

Gr. 0,3106 di sostanza dettero cmc. 13,6 d'azoto alla temp. di 28° e alla pressione di mm. 759,9.

Trovato N % 4,80.

Le condizioni necessarie per la nitrazione completa furono soltanto raggiunte lasciando stare l'etere etil-malonico a contatto dell'acido nitrico fumante per 48 ore alla temperatura ordinaria. L'olio ottenuto in queste condizioni, analizzato, risultò completamente nitrato:

gr. 0,3028 di sostanza dettero cmc. 18 d'azoto alla temperatura di 28° e alla pressione di mm. 758,2.

Trovato N % 6,50.

L'etere etilico dell'acido etil-malonico non si può distillare, perchè si altera sotto l'azione del calore, però facendo agire su di esso l'alcoolato sodico si ottiene per decarbossilazione l'etere etilico dell'acido α-nitro-butirrico che si ottiene puro o per distillazione o per cristallizzazione del sale ammonico.

Ad una soluzione alcoolica di etere nitro-etil-malonico si aggiunge un equivalente di sodio sciolto nell'alcool. Dopo dodici ore si filtra per separare il carbonato sodico formatosi e si lascia la soluzione alcoolica ad evaporare lentamente alla temperatura ordinaria.

Dopo l'evaporazione completa dell'alcool si riprende con acqua e si estrae questa soluzione acquosa ripetutamente con etere per allontanare un olio azotato che si forma nella reazione, olio azotato che non si combina cogli alcali, mentre l'etere α-nitro-bu-

tirrico resta nella soluzione acquosa sotto forma di sale sod
Acidificando cautamente la soluzione con acido cloridrico dilu
precipita l'etere α nitro butirrico sotto forma di olio che si est
con etere. L'etere α-nitro-butirrico bolle a circa 123° a 20 mm
pressione. Il suo sale sodico è solubilissimo in acqua, alcool, e
acetico ed acetone. Il suo sale ammonico cristallizza in lam
madreperlacee, che però tenute in essiccatore perdono rapidam
ammoniaca liquefacendosi.

Le analisi dell'etere α nitro-butirrico hanno dato i segu
numeri:

gr. 0,1640 di sostanza dettero cmc. 12,3 d'azoto alla temp. di 1
alla pressione di mm. 756,3.

N % 8.67

gr. 0,2942 di sostanza dettero gr. 0,5179 di CO^2 e gr. 0,1747 di ac

C % = 44,99
H % = 6,56

gr. 0,2024 di sostanza dettero gr. 0,3318 di CO^2 e gr. 0,1225 di ac

C % = 44,66
H % = 6,71

	Trovato			Calcolato p.
	I	II	III	
N	8,67			8,69
C		44,90	44,66	44,72
H		6,56	6,71	6,83

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HCNO^2 \\ | \\ COO\,Et \end{array}$$

Seguendo questo medesimo metodo della nitrazione diret
Dott. Mastrocinque ha ottenuto in questo laboratorio (e fra b
comunicherà i suoi risultati) l'etere propil-nitro-malonico, da
per decarbossilazione con alcoolato sodico si ha l'etere α-ni
valerianico, olio che distilla verso i 130° a 20 mm. di pressi

R. Istituto chimico dell'Università di Roma.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

Alcune elettrolisi in acetone e in piridina.

Nota di M. G. LEVI e M. VOGHERA.

(Giunta il 1° settembre 1904).

Mentre in pochi anni alla questione della dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall'acqua è stato portato un enorme contributo tanto che ormai la letteratura sull'argomento è copiosissima [1], altrettanto non si può dire dell' elettrolisi in solventi organici ed in generale in solventi diversi dall'acqua e puri. E la ragione ne è duplice: una prima difficoltà in cui s'imbatte chi vuol intraprendere questo genere di studi è quella che frequentemente i sali che si vorrebbero sottoporre all' elettrolisi sono poco solubili nel solvente che si studia; ne derivano soluzioni a debole concentrazione e quindi relativamente poco conduttrici e se la loro conducibilità è sufficientemente elevata per poterle sottoporre a misure di conducibilità, di forze elettromotrici ecc. coi comuni mezzi di misura, non lo è invece per fare un'elettrolisi nelle condizioni comuni ma bisogna ricorrere ad elevati voltaggi per poter elettrolizzare con un'intensità di corrente sufficiente. Se alla scarsa solubilità si aggiunge anche in molti casi e forse nei più interessanti un piccolo potere dissociante del solvente, si capisce subito il perchè i lavori in proposito non possano essere che pochi e ristretti ad un limitato numero di casi.

Il Kahlemberg [2] nel 1900 sottoposte all'elettrolisi delle soluzioni di nitrato d'argento in solventi diversi come: piridina, anilina, benzonitrile, chinolina; soluzioni di nitrato di piombo in piridina, di tricloruro d'antimonio in alcool metilico ecc. e constatò che salvo piccole eccezioni dovute probabilmente a reazione del metallo depositato col solvente, la legge di Faraday si verifica anche per soluzioni in solventi organici. Precedettero questo lavoro e lo seguirono poi le ricerche con sali di metalli alcalini, ricerche che si presentavano interessantissime sia perchè potevano

[1] Segnaliamo come i più generali e riassuntivi i due recenti lavori di: P. Walden: Ueber organische lösungs - und Ionisierungsmittel, Zeitschr. für phys. Che., 46, 103, 1903. P. Dutoit: Conducibilité, dissociation e propriétés des élektrolytes dans les dissolvants autres que l'eau, Jorn. de Chimie phys., I, 617, 1903.

[2] Journ. of phys. Chem. 4, 349, 1900.

condurre per certi solventi alla deposizione catodica dei metalli, sia perchè potevano indicare un metodo di formazione di prodotti metallo-sostituiti difficilmente preparabili in molti casi per altra via. Non parliamo dell'interesse che può presentare in molte di queste elettrolisi anche lo studio dei prodotti anodici perchè è evidente di per sè; in molti casi si può avere la polimerizzazione degli anioni scaricati e quindi la formazione di interessanti prodotti; in altri casi si può avere la reazione dell'anione col solvente, cc. ecc.

Il Kahlemberg [1] stesso aveva già nel 1899 preparato il litio metallico per elettrolisi di una soluzione di cloruro in piridina; senza bisogno di diaframma separante lo spazio anodico dal catodico con un catodo di ferro ed un anodo di carbone e con una densità catodica di corrente di 0,2-0,3 Amp. per dmq. il litio metallico si separò lucente col suo aspetto bianco-argenteo. Il successo di quest'elettrolisi era davvero seducente ed invitava a proseguire.

Quasi contemporanei sono due lavori di St. v. Laszczynski [2] e di Laszczynski e Gorsky [3]. Il primo dopo aver studiata la conducibilità di alcune soluzioni in acetone, ne fece l'elettrolisi; gli stessi sali usati nel primo lavoro vengono impiegati anche nel II. sciolti in piridina. I risultati a cui giungono gli autori sono puramente di natura qualitativa e si possono brevemente così riassumere:

Elettrolisi in acetone. — Le soluzioni di ioduro potassico venivano elettrolizzate con sei elementi Meidinger; all'anodo si separa iodio che si scioglie nell' acetone colorandolo in bruno; al catodo si sviluppano bolle di gas in quantità troppo piccola per poterne determinare la natura.

Le soluzioni di cloruro di litio vennero scomposte con la corrente fornita da una batteria di accumulatori a 100 Volt; il filo di rame che serviva da catodo si ricopriva di uno strato grigio che sembrava litio metallico perchè trattato con acqua si scioglieva con sviluppo gassoso.

Le soluzioni di solfocianato potassico, sodico, ammonico si

(1) Journ. of phys. Chem., 3, 602, 1899.
(2) Zeitschr. für Elektroche, II, 55, 1895-96.
(3) Zeitschr. für Elektroche, IV, 290, 1897-98.

comportano in modo più evidente: adoperando un catodo di mercurio si hanno le rispettive amalgame con una corrente di 0,5 Amp.

Con forti tensioni e adoperando un catodo di filo di rame con la soluzione di KSCy si ottiene una grossa crosta gialla; se si raschia la crosta si osserva uno strato grigio di una sostanza che posta nell'acqua sviluppa idrogeno, spesso inflammandosi.

L'intensità di corrente non superava 2 Amp. All'anodo di platino si forma una sostanza giallo-scura amorfa di odore sgradevole insolubile in acetone, acqua, acidi diluiti e alcali, scomponibile dall'acido nitrico bollente. Ad ambedue gli elettrodi si sviluppano abbondanti bolle di gas.

Elettrolisi in piridina. — Le elettrolisi vennero eseguite con diaframma, con un catodo di filo di platino e con un anodo di lamina di platino.

Dalle soluzioni di cloruro di litio con 100 volt e 0,1 Amp. si ottenne litio metallico.

Da soluzioni di solfocianato potassico (circa al 5 %) con 25 volt e 0,3 amp. si ottiene al catodo una crosta giallo-grigia che contiene del potassio metallico e del solfuro potassico. Poco felici risultati diedero le soluzioni di solfocianato ammonico.

Altre esperienze con esito negativo vennero fatte con cloruro di magnesio, di cerio, di calcio e di cobalto.

E. H. Patten eseguì pure alcune elettrolisi in piridina ed in acetone; di questo lavoro pubblicato nella Electroch. Industry p. (417 - 1903) noi non potemmo leggere che una breve recensione [1] dalla quale risulta che per elettrolisi di ioduro sodico in acetone si formano iodoformio e iodio all'anodo e si liberano sodio e idrogeno al catodo. La tensione di scomposizione è vicina a 1,3 volt. Ci sembrano fatti poco conciliabili la formazione di iodoformio per la quale, come è noto, è necessaria la presenza dell'acqua $CH_3 . CO . CH_3 + 6I + H_2O = CHI_3 + CH_3COOH + 3HI$, [2] la deposizione catodica del sodio e la completa disidratazione dell'acetone.

Per la letteratura sull'elettrolisi in solventi organici va ci-

[1] Journ. de Chimie phys., I, 679, 1903.

[2] H. Abbott: On the elektrolytic preparation of iodoform from acetone, Journ. of phys. chim., VII, 84, 1903.

tato ancora il recente lavoro di Patten e Mott [1] sulle curve di decomposizione del cloruro di litio in alcool e sulla deposizione elettrolitica del litio; vengono studiate principalmente le curve di polarizzazione di soluzioni di cloruro di litio in alcool diversi e il potenziale di scarica del litio metallico. Gli autori intendono che questo campo di studi resti loro esclusivamente riserbato.

Questa la breve letteratura sull'argomento [2]. Quando noi intraprendemmo il presente lavoro ci proponevamo due scopi: ripetere anzitutto alcune elettrolisi di sali alcalini in acetone per vedere di chiarire un po' meglio i risultati che si erano ottenuti finora; studiare poi le elettrolisi degli stessi sali in piridina nella speranza di poter separare in questo solvente non ossigenato i metalli alcalini e studiarne il potenziale di scarica.

Per tutte le nostre elettrolisi adoperammo una cella elettrolitica costituita da un bicchiere ad orlo rotondo perfettamente chiuso da un tappo; attraverso tre fori praticati nel tappo stesso passano gli elettrodi ed un tubo a cloruro di calcio indispensabile per evitare la idratazione dei solventi. Un diaframma cilindrico Puckall appoggiato sopra un piccolo trepiedi di vetro separava lo spazio catodico dall'anodico; il diaframma prima di venire adoperato veniva accuratamente lavato ed asciugato in stufa.

Elettrolisi in acetone. L'acetone per queste elettrolisi occorre, come vedremo, completamente anidro. Noi acquistammo questo solvente in parte da Merck ed in parte dalla Società chimico-farmaceutica Italiana. Per ottenere anidro quello di Merck bastò una distillazione a ricadere per 24 ore sull'ossido di calcio ed una successiva distillazione con deflegmatore; invece per quello

(1) Journ. of phys. chem., VIII, 153, 1904.

(2) Durante la stampa del nostro lavoro apparvero altre due memorie sopra l'elettrolisi in solventi organici. La prima di H. E. Patten (Journ. of phys. Chem., 1904, p. 483) tratta della deposizione dello zinco da soluzione di $ZnCl_2$ in acetone e non ha per noi interesse diretto, la seconda di A. Siemens (Zeitschr. f. anorg. Chem., 41, 270) tratta della separazione elettrolitica di metalli scomponenti l'acqua dalle soluzioni dei loro sali: l'autore si occupa fra l'altro dell'elettrolisi di soluzioni acetoniche di cloruro di litio, di cloruri e nitrati di sodio e potassio, di idrato potassico, di cloruro di calcio, di nitrati di stronzio e di bario ecc. Per quanto riguarda gli alcalini, trova che se ne ottiene la deposizione catodica e precisamente per il potassio ed il sodio dai nitrati con 0,5 Amp./dmq., per il potassio dall'idrato con 0,2 Amp./dmq.; in quest'ultimo caso l'autore otteneva anche al catodo la separazione di una sostanza giallo-rossa di cui non si occupa particolarmente.

ella Soc. chim. farm. occorsero parecchie distillazioni a ricadere u ossido di calcio sempre rinnovato e poi anche una distillazione ricadere sul sodio metallico. Il punto d'ebollizione era 57°.

I sali da sciogliere vennero tutti opportunamente purificati e ompletamente disidratati; circa la loro scelta seguimmo il criterio della solubilità servendoci dei dati di Laszczynski (1) e di Krug e Mac Elroy (2).

I sali che per la loro maggiore solubilità meglio si prestano ono i solfocianati e le nostre elettrolisi furono appunto eseguite rincipalmente con soluzioni di solfocianato potassico, poi con soluzioni di ioduro potassico e ioduro sodico; gli elettrodi usati furono sempre di platino della superficie di 12 cmq. Quando l'acetone non è perfettamente anidro si osserva dapprima in tutte queste elettrolisi un fenomeno generale e precisamente la formazione al catodo di un prodotto liquido assai denso che a prima vista potrebbe anche sembrare una specie chimica definita. Un esame più attento dimostra come questo liquido non sia che una soluzione acquosa di potassa o soda secondo il sale adoperato; avviene che il metallo alcalino scaricandosi al catodo reagisce con l'acqua presente formando idrato il quale essendo insolubile o quasi in acetone ed invece solubilissimo in acqua, si scioglie nella poca acqua presente formando nel sistema in equilibrio: acqua-acetone-idrato alcalino, una fase liquida ben distinta (3).

Lo stesso prodotto liquido si forma quando dell'idrato potassico anidro ed in generale un sale anidro avido d'acqua e quasi insolubile in acetone venga lasciato per qualche tempo a contatto con un acetone non perfettamente anidro. E' difficile, per quanto un acetone sia stato purificato, non ottenere in principio dell'elettrolisi almeno qualche goccia di questo prodotto.

L'elettrolisi della soluzione di solfocianato venne eseguita con un'intensità di 0,5 amp., piccole variazioni nell'intensità di corrente si dimostrarono senza influenza sui risultati. Ad elettrolisi inoltrata si raffreddava la cella con acqua ghiacciata; man mano

(1) Berichte, 27, 2285, 1894.
(2) Ch. C. Bl.. 1892, II, 157.
(3) Non è da escludersi che questo prodotto liquido oleoso contenga anche traccie i pinacone il quale si forma per riduzione elettrolitica dell'acetone, come risulta dalle cerche di K. Elbs (Zeitschr. f. Elektroche, 7, 644).

che l'elettrolisi procede la resistenza della cella aumenta di modo che con una forza elettromotrice di 30 volt si ha in principio una tensione agli elettrodi di 7-8 volt che poi aumenta rapidamente; bisogna disporre nel circuito un'opportuna resistenza regolabile per mantenere un'intensità di corrente abbastanza costante.

Al catodo si ha un abbondante sviluppo d'idrogeno e si forma contemporaneamente una crosta di sostanza biancastra cristallina; questa sostanza veniva ogni tanto raschiata via dall'elettrodo per impedire un troppo forte aumento di resistenza nella cella e si continuava l'elettrolisi per alcune ore fino a che la diffusione del liquido anodico nel catodico persuadeva a cessare. Dopo l'elettrolisi il liquido catodico conserva reazione perfettamente neutra. Contemporaneamente nello spazio anodico contenuto nel diaframma si forma una sostanza gialla fioccosa, amorfa di odore sgradevole. La soluzione si colora a poco a poco in rosso vivo e questa colorazione dopo un certo tempo comincia a passare anche nello spazio catodico.

Il prodotto catodico appena staccato dall'elettrodo veniva rapidamente lavato con acetone e con etere anidri, poi disteso sopra una piastra di pomice e posto sotto una campana con acido solforico dove si faceva il vuoto. Queste precauzioni si resero necessarie perchè il prodotto ottenuto si manifestava igroscopicissimo e con l'umidità si decomponeva; la decomposizione avviene lentamente anche in essicatore.

La decomposizione con l'acqua è completa e si hanno come prodotti finali potassa e acetone; questo fatto messo in relazione allo sviluppo d'idrogeno che si aveva al catodo fece subito pensare che si trattasse di un composto potassio-sostituito dell'acetone. Di tali composti di sostituzione non era noto che un sodio-acetone preparato dal Freer [1] per azione del sodio sull'acetone diluito con 100 volumi di etere assoluto ed al quale l'autore aveva assegnata la formola

$$CH_3 - CONa = CH_2$$

Le percentuali di sodio trovate sono sempre superiori alle

[1] Journ. f. pract Che., 42, 170, 1890; Liebig's Annalen, 278, 116, 1893-94.

calcolate secondo la formola precedente; infatti mentre il % calcolato di sodio è 28,75, l'autore trovava 30,6 — 31,41 — 31,2.

Noi sottoponemmo il composto catodico ottenuto alle seguenti prove analitiche:

1° Determinazione del potassio scomponendo con acqua una quantità pesata del composto e titolando la potassa formatasi con un acido.

2° Determinazione diretta del potassio sotto forma di solfato.

Le determinazioni eseguite secondo il 1° metodo su prodotti ottenuti in elettrolisi diverse diedero i seguenti risultati:

$$K\ \% = 43{,}9 - 43{,}5 - 41{,}2$$
$$K\ \%\ \text{teorico} = 40{,}62$$

Anche noi quindi tendevamo a trovare valori più alti come avveniva nelle determinazioni del Freer il che può dipendere da una parziale per quanto minima decomposizione del prodotto.

La determinazione per pesata del potassio sotto forma di solfato diede risultati più soddisfacenti, il solfato ottenuto venne poi trasformato in solfato di bario per controllo; si ottennero i seguenti risultati:

$$K\ \%\ \text{teorico secondo } C_3H_5OK = 40{,}62$$
$$\text{» trovato} = 40{,}70$$

Ci diedero buoni risultati anche i tentativi fatti per determinare la grandezza molecolare del composto col metodo crioscopico.

Supponendo di partire veramente da un acetonato potassico e supponendo che questo composto trattato con acqua si idrolizzi secondo l'equazione.

$$C_3H_5OK + H_2O = C_3H_6O + K + OH'$$

avremo che una molecola di potassio-acetone darà un abbassamento del punto di congelamento triplo di quello che spetterebbe alla molecola intatta; quindi introducendo nella formola che dà il peso molecolare un coefficiente $i = 3$ (supponendo la potassa completamente dissociata) e sottraendo dal peso molecolare così calco-

lato il peso della molecola d'acqua che prende parte alla reazione si deve giungere al peso molecolare del composto. Siccome poi per certe concentrazioni non si può supporre la potassa completamente dissociata bisognerà porre non $i = 3$ ma $i = 2 + \alpha$ dove α è il grado di dissociazione della potassa alla diluizione dell'esperienza e che si può facilmente calcolare col rapporto $\frac{\Lambda v}{\Lambda \infty}$ (1).

I. Esperienza:

Concentrazione della soluzione acquosa $C = 5{,}200$ %.

Numero dei litri in cui è sciolto il peso molecolare cioè una molecola di KOH (calcol. approssimat.) $v = 2$

$$\frac{\Lambda v = 2}{\Lambda \infty} \text{ per la potassa } = \frac{197}{234}, \ \alpha = 0{,}84$$

quindi $i = 2{,}84$

Abbassamento termometrico $T = 2{,}59^0$

$$M = 19 \frac{5{,}2 \times 2{,}84}{2{,}59} - 18 = 90{,}3$$

M calcolato secondo $C_3H_5OK = 96$

II. Esperienza:

$C = 1{,}250$ %; v (circa) $= 7{,}7$ litri; α (circa) $= \frac{213}{234} = 0{,}91$

$i = 2{,}91$; $T = 0{,}61^0$

$$M = 19 \frac{1{,}25 \times 2{,}91}{0{,}61} - 18 = 95{,}3$$

Tutte due le determinazioni e specialmente la II che venne eseguita in condizioni di diluizione molto più opportune, davano quindi significantissimi risultati tanto da far ritenere indubitato che il prodotto catodico ottenuto era potassio-acetone corrispondente alla formola C_3H_5OK.

Furono tentate anche delle combustioni ma queste, per quanto eseguite coi migliori metodi consigliati per le sostanze organiche

(1) Bisogna naturalmente tener conto nel calcolo della concentrazione, del peso d'acqua che va impiegato nella reazione quantunque le differenze prodotte sieno piccolissime.

ontenenti metalli alcalini, mentre davano risultati abbastanza oni per l'idrogeno, non diedero mai risultati soddisfacenti per il arbonio.

E veniamo al *prodotto anodico* che come già dicemmo era cotituito da una sostanza gialla floccosa di odore sgradevole che si accoglieva al fondo del diaframma; la sostanza esaminata qualitativamente mostrò contenere zolfo e azoto.

Premettiamo che già il Lidow [1] nel 1884 elettrolizzando una soluzione acquosa satura di solfocianato ammonico con elettrodi di platino aveva ottenuto all'anodo il pseudosolfocianogeno $C_3N_2HS_3$ sotto forma di fiocchi gialli ch'egli purificava lavandoli prima con acqua calda, poi sciogliendolo in acido solforico concentrato, filtrando sull'asbesto, riprecipitando con acqua, lavando ed asciugando a 120°. Il Lidow determinando lo zolfo col metodo Carius otteneva un % di 54,09 — 54,22 mentre alla formola $C_3N_2HS_3$ corrisponde un % in zolfo di 54,86; l'autore identifica il pseudosolfocianogeno colla sostanza colorante detta « Kanarin » (Canarina) brevettata l'anno prima da H. O. Miller e ottenuta ossidando l'acido solfocianico con un miscuglio di clorato potassico ed acido cloridrico [2]. Al contrario W. Markownikow [3] ritiene non identiche le due sostanze. Uno studio completo sull'argomento è dovuto ad A. Goldberg [4] e rimandiamo ai suoi lavori per tutto quanto riguarda questi prodotti del solfocianogeno e pseudosolfocianogeno e le relazioni tra essi e la sostanza colorante gialla che le deriva. Diremo soltanto che secondo il Goldberg il quale non si occupò mai di formazione elettrolitica di questi composti, al costituente fondamentale del così detto pseudosolfocianogeno spetterebbe la formola $H_4C_4N_4S_4O$; da questo composto per trattamento con acido solforico si passerebbe ad un composto anidridico $H_2C_4N_4S_4$. Alla vera sostanza colorante poi detta Canarina e che sarebbe un composto ben distinto dal pseudosolfocianogeno spetterebbe la formola $H_6C_8N_8S_7O$.

(1) Berichte d. d. ch. Ges., 17 (Referate) p. 252. 1884.
(2) D. R. P., 32356.
(3) Berichte d. d. ch. Ges., 17 (Ref.) p. 279, 1884.
Veti anche Pawlewski: Berichte, 33, III, p. 3164, 1900; Schultz e Julius: Tavole delle materie color. org. e artif., trad. ital. di Gibertini (1892), p. CII e 122.
(4) Journ. f. pr. Che. (Neue Folge) 63, 41; 63, 465; 64, 471 (1901).

Noi purificammo il nostro composto anodico lavandolo prima con acetone anidro poi asciugandolo e facendogli subire il trattamento secondo Lidow (vedi sopra). Sottoponemmo poi il prodotto ad alcune determinazioni di zolfo secondo il metodo Carius ottenendo i seguenti risultati:

$$S\ \% = 47{,}9 - 47{,}6 - 48{,}1 - 48{,}5$$

che essendo stati ottenuti da prodotti di elettrolisi diverse parevano abbastanza costanti. La sostanza purificata non era completamente solubile in soluzione di idrato potassico; la soluzione potassica usata tale quale in un esperienza di tintoria senza l'aiuto di mordenti colorò una matassa di filo bianco comune in un bel giallo chiaro resistente all'azione dell'acido cloridrico diluito, degli alcali, dell'acqua, degli agenti atmosferici e che si mantenne inalterato col tempo. Non ostante questa prova e non ostante che le percentuali di zolfo trovate si avvicinino abbastanza alla percentuale teorica di zolfo secondo Goldberg (per $H_6C_8N_8S_7O$ si calcola $S\ \% = 49{,}3$) non si può dire che il prodotto ottenuto coincida con la Canarina perchè anzitutto il metodo di purificazione da noi seguito dovrebbe secondo i lavori del Goldberg stesso portare ad altri prodotti e poi perchè sarebbe occorso uno studio analitico più accurato della sostanza ottenuta per decidere positivamente sulla sua natura, tanto più se si considera che tutti questi prodotti affini o derivati dal solfocianogeno, pseudosolfocianogeno ecc. sono ancora di natura e composizione poco sicura. Certo il prodotto anodico di queste elettrolisi sembra essere un prodotto d'ossidazione dell'anione SCN.

Oltre alle soluzioni di solfocianato sottoponemmo all'elettrolisi anche soluzioni di ioduro potassico, ioduro sodico e ioduro ammonico in acetone; per tutte si ebbe all'anodo la separazione di iodio che si scioglieva in acetone ed al catodo per il KI e NaI si ebbero prodotti metallo-sostituiti analoghi a quello ottenuto col solfocianato e il prodotto liquido se erano presenti traccie d'acqua: per l'ioduro ammonico si ebbe al catodo abbondante sviluppo gassoso e reazione fortemente alcalina; pare quindi si sia liberata dell'ammoniaca probabilmente dovuta a traccie d'acqua presenti.

Elettrolisi in piridina. La piridina proveniente da Merck fu distillata a ricadere sulla potassa fusa e poi distillata direttamente; la distillazione a ricadere venne continuata rinnovando la potassa fino a che un pezzetto di potassio metallico non reagiva affatto col solvente.

La cella per elettrolisi era analoga a quella adoperata per l'acetone, soltanto si adoperò qui un anodo di carbone pescante nel diaframma ed un catodo di nickel; a seconda dei casi si adoperò una lamina della superficie di 5 cmq. o una rete arrotolata. La soluzione di solfocianato era circa al 3 %. Con un voltaggio di 38 Volt non si poterono mai avere col catodo di lamina di nickel intensità di corrente superiori a 0,07 Amp.; col catodo di rete invece si arrivò anche a 0,3 Amp. Non ci curammo in queste elettrolisi del prodotto anodico che si presentava sotto forma di un precipitato nero. Al catodo si aveva sviluppo d'idrogeno e deposizione di una sostanza bruno-verdastra floccosa solubile in acqua senza sviluppo di gas; la soluzione acquosa reagisce fortemente alcalina; la sostanza anche dopo liberata dalla piridina aderente per lavaggio con etere anidro, ha un acuto odore piridico. Ci volemmo prima di tutto assicurare se veramente non c'erano traccie di metalli alcalini liberi presenti e per far questo operammo nel modo seguente: l'elettrodo con la sostanza depositasi veniva introdotto in una provetta perfettamente asciutta, la quale veniva poi chiusa a tenuta perfetta con un tappo di gomma a due fori; per un foro passava l'appendice inferiore di una buretta a robinetto graduata e per l'altro passava un tubo a sviluppo capillare che pescava sotto una campanella graduata piena d'acqua. Facendo gocciolare dalla buretta un determinato volume d'acqua nella provetta sottostante, osservammo che veniva spostato nella campanella un volume di gas esattamente (entro i limiti degli errori) eguale, cioè un volume d'aria eguale a quello d'acqua entrato; contemporaneamente la sostanza depositata sull'elettrodo si scioglieva completamente: questo stava ad indicare l'assoluta assenza di metalli alcalini liberi.

D'altra parte lo sviluppo catodico di gas osservato parlava anche qui in favore della formazione di qualche prodotto sostituito. Prodotti derivanti dalla piridina per sostituzione di metalli alcalini all'idrogeno, per quanto ci consta, non sono conosciuti;

pensammo alla possibile riduzione catodica della piridina a piperidina e contemporanea sostituzione dell'idrogeno imidico col potassio, ma non è facile spiegare la formazione della piperidina da un'elettrolisi in piridina anidra [1]. Cercammo di analizzare il composto in modo analogo al potassio-acetone, ma incontrammo subito una grave difficoltà; il prodotto essiccandosi si scompone, spesso esplodendo Lavato con etere anidro ed essiccato in corrente d'aria secca, esplose con violenza; si tentò dopo la lavatura di porlo sopra la pomice per poi essiccarlo nel vuoto, ma sulla pomice stessa all'aria si ebbe esplosione; si tentò di essiccarlo in corrente d'azoto, ma, pur non avendosi in questo caso esplosione, il prodotto si decompose visibilmente. Ci accontentammo allora di fare le seguenti prove: l'elettrodo tolto dalla cella veniva rapidamente lavato con etere e poi messo nell'acqua; la soluzione alcalina derivante veniva titolata con acido cloridrico: confrontando la quantità di potassio trovata coi dati di un opportuno voltametro a rame inserito nel circuito durante l'elettrolisi si trovava per il potassio un rendimento elettrochimico teorico, quindi, tenendo conto dell'assenza di potassio metallico, si poteva concludere che si formava con rendimento elettrochimico teorico un prodotto di reazione del metallo col solvente.

Si tentarono anche delle determinazioni quantitative di potassio per titolazione: il catodo lavato con etere veniva rapidamente ed alla meglio asciugato all'aria e poi ancora lievemente umido d'etere pesato in pesafiltri; il peso del catodo solo era noto precedentemente. Trattato poi con acqua, si titolava la soluzione; si ottenne una volta K $^0/_0$ = 30,0 ed un'altra K $^0/_0$ = 33,4. I valori calcolati sono:

per la potassio-piridina . . .	C_5H_4NK	K $^0/_0$ 33,3
per la potassio-piperidina . .	$C_5H_{10}NK$	» 31,7

Si capisce che in queste determinazioni l'errore maggiore è portato dalla pesata perchè non si pesa mai sostanza pura essendoci sempre almeno un po' d'etere presente.

Infine tentammo anche una determinazione crioscopica di gran-

[1] Per la formazione della piperidina dalla piridina per elettrolisi vedi: **Abrens**, Handb. d. Elektrochemie (1903), pag. 645.

molecolare seguendo metodo e criteri identici a quelli seguiti
potassio-acetone
'elettrodo esato con la sostanza sopra veniva addirittura im-
nell'acqua contenuta nell'apparecchio di Beckmann; si pe-
poi soluzione ed elettrodo pulito ed asciutto. Si ottennero i
nti risultati:

. *determinazione:*

Concentrazione $c = 0{,}647$ %
Diluizione della potassa calcolata per K-piridina $v = 18$ litri
K-piperidina sarebbe $v = 19$ quindi differenza per α trascu-
e).

$$\frac{A_{v=18}}{A_{\infty}} = \frac{218}{234} = \alpha = 0{,}93$$

$$i = 2{,}93$$

$$T = 0{,}27^{0}$$

$$M = 19 \frac{0{,}647 \times 2{,}93}{0{,}27} - 18 = 115{,}4$$

II. *determinazione:*

Concentrazione $= 0{,}567$ %.
$v = 20{,}6$ per K-piridina (per K-piperidina $v = 21{,}7$).

$$\frac{A_{v=20}}{A_{\infty}} = \frac{219}{234} = \alpha = 0{,}93$$

$$i = 2{,}93$$

$$T = 0{,}24^{0}$$

$$M = 19 \times \frac{0{,}567 \times 2{,}93}{0{,}24} - 18 = 113{,}5$$

M calcolato per $\begin{cases} C_5H_4NK = 117 \\ C_5H_{10}NK = 123 \end{cases}$

Queste determinazioni, per quanto un po' grossolane, ed il fatto
è difficile per non dire impossibile spiegare la riduzione della
lina a piperidina nelle nostre condizioni di esperienza, sareb-
in favore di un prodotto potassio-sostituito della piridina;

pur troppo altre determinazioni più esatte non ci furono per ora possibili data specialmente la natura poco maneggevole del prodotto. Se noi ora confrontiamo il risultato delle nostre esperienze con quelli ottenuti da Laszczynski e Gorsky nei lavori già citati in principio troviamo una differenza fondamentale; e precisamente mentre i suddetti autori ottenevano tanto in acetone quanto specialmente in piridina dal solfocianato potassico il potassio metallico al catodo accompagnato da altri prodotti noi non ottenemmo che dei prodotti metallo-sostituiti dei solventi. Probabilmente la « crosta gialla » che i suddetti sperimentatori riscontravano al catodo nelle soluzioni acetoniche non era che il nostro potassio-acetone e quanto poi al solfuro potassico da loro riscontrati nel prodotto catodico in piridina, noi assolutamente non ne trovammo traccie.

Per quanto riguarda il potassio metallico da loro ottenuto e da noi no, l'unica ragione che si affaccia alla mente è la forte differenza di densità di corrente che nelle loro esperienze fu sempre assai superiore che nelle nostre.

Una più elevata densità di corrente porta naturalmente con sè una maggiore concentrazione di ioni all'elettrodo e può darsi che questa concentrazione diventi tanto forte da far si che alcuni ioni possano sfuggire alla reazione col solvente e si scarichino allo stato neutro specialmente se la velocità di reazione col solvente non è sufficientemente elevata come probabilmente accade per la piridina.

Questa ci sembra l'unica ragione che possa spiegare la differenza dei risultati ottenuti tanto più se si pensa che per l'acetone il potassio dovrebbe logicamente reagire ancora più energicamente del sodio e sappiamo che il sodio reagisce violentemente con l'acetone già allo stato neutro e quindi a più forte ragione allo stato di ione che sta per scaricarsi.

Per definire la questione sarà utile studiare l'influenza di forti differenze nella densità catodica di corrente sui risultati di queste elettrolisi.

Padova, Istituto di Chimica generale della R. Università, agosto 1904.

Azione del bromuro di cianogeno sull'idrazina.

Nota di GUIDO PELLIZZARI e CARLO CANTONI.

(Giunta il 31 agosto 1904).

Sull'azione dei composti alogenati del cianogeno colle idrazine non si trova nella letteratura che una unica nota colla quale venne descritta l'anilcianamide e un suo polimero ottenute col cloruro di cianogeno e la fenilidrazina in soluzione eterea [1]. Nel presente lavoro rendiamo conto dei resultati ottenuti col cloruro o bromuro di cianogeno sull'idrazina in soluzione acquosa. In tali condizioni era prevedibile che non si sarebbe avuta l'amidocianamide, ma piuttosto qualche suo derivato; infatti operando con quantità corrispondenti a 1 mol. di cloruro o bromuro di cianogeno per 2 mol. di idrazina ottenemmo come prodotto principale il sale della *diamidoguanidina*. Evidentemente dapprima deve avvenire la reazione normale di sostituzione del cianogeno all'idrogeno idrazinico e quindi l'addizione della amidocianamide formata col sale idrazinico

$$CN.Br + 2NH_2.NH_2 = \underset{\text{Amidocianamide}}{NH_2.NHCN} + NH_2.NH_2, HBr$$

$$NH_2.NHCN + NH_2.NH_2Br = C\begin{cases} NH.NH_2 \\ = NH \\ NH.NH_2 \end{cases}, HBr$$

La seconda fase di questa reazione è del tutto paragonabile a quella colla quale uno di noi ottenne l'amidoguanidina colla cianamide e il cloridrato di idrazina [2]

$$NH_2.CN + NH_2.NH_2, HCl = C\begin{cases} NH.NH_2 \\ = NH \\ NH_2 \end{cases}, HCl$$

La diamidoguanidina libera non l'abbiamo potuta separare perchè è molto alterabile. I suoi sali sono stabili e ben cristallizzati;

[1] Pellizzari e Tivoli, Gazz. Chim. ital., XXII, *a*, 226.
[2] Pellizzari e Cuneo, Gazz. Chim. ital., XXIV, *a*, 450.

reagiscono coll'aldeide benzoica e danno i rispettivi sali della *benzilidendiamidoguanidina*

$$C\begin{cases} NH\,.\,N:CH\,.\,C_6H_5 \\ =NH \\ NH\,.\,N:CH\,.\,C_6H_5 \end{cases}$$

dai quali si ottiene la base colla potassa.

Insieme alla diamidoguanidina si forma sempre, ma in pi quantità un'altra base che è la *diimidoesaidrotetrazina* o *gu zina* Questa sostanza si ottiene poi come prodotto principale cendo agire il bromuro di cianogeno sull'idrazina in propor equimolecolari

$$2NH_2\,.\,NH_2 + 2CNBr = C^2N^6H^6, HBr + HBr$$

La stessa sostanza ottenemmo per l'azione del bromuro di nogeno sul bromidrato di diamidoguanidina. Questo fatto dim che partendo dall'idrazina la reazione deve interpretarsi sec due fasi e cioè dapprima la formazione della diamidoguanidina due molecole d'idrazina per una di bromuro di cianogeno e qu l'azione dell'altra molecola sulla diamidoguanidina formata.

Anche in questo caso è presumibile che la diamidoguani dia un derivato cianico e quindi avvenga la chiusura della ca fra il gruppo CN e quello NH_2 formando il solito aggruppam guanidico.

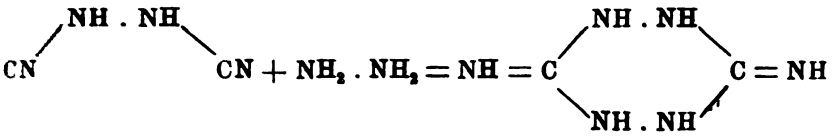
$$C\begin{cases} NH\,.\,NH_2 \\ =NH \\ NH\,.\,NH_2 \end{cases} + BrCN = C\begin{cases} NH\,.\,NH_2 \\ =NH \\ NH\,.\,NH\,.\,CN \end{cases} + BrH$$

$$C\begin{cases} NH\,.\,NH_2 \\ =NH \\ NH\,.\,NH \end{cases} CN = NH = C\begin{cases} NH\,.\,NH \\ \\ NH\,.\,NH \end{cases} C = NH$$

La formazione della *diimidoesaidrotetrazina*, che per brevità chiameremo *guanazina*, passando per la diamidoguanidina è cosa dimostrata, ma non possiamo neppure escludere che si possa formare direttamente per l'azione di due molecole di bromuro di cianogeno sopra una di idrazina formando prima una dicianidrazide

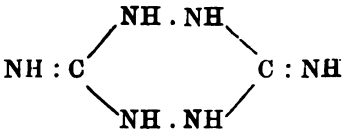
$$NH_2 . NH_2 + 2BrCN = CN . NH . NH . CN + 2HBr$$

e quindi addizione di una molecola di bromidrato di idrazina

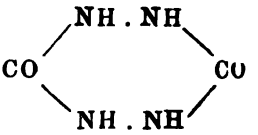


In soluzione acquosa, come abbiamo operato noi, i derivati cianici dell'idrazina non si potevano separare e quindi essi si trovavano nelle condizioni più adattate per addizionare il sale di idrazina e trasformarsi nei derivati guanidici. Però è indubitato che questa trasformazione deve avvenire più velocemente a caldo che a freddo. Ora se si fa agire il bromuro di cianogeno (1 mol.) sull'idrazina (2 mol.) in soluzione acquosa all'ebullizione si ottiene quasi esclusivamente bromidrato di diamidoguanidina e pochissima guanazina. A temperatura ordinaria o meglio ancora a 0°, si ottiene sempre come prodotto principale la diamidoguanidina ma con maggior quantità di guanazina. Ciò porterebbe a credere che la guanazina si formi anche indipendentemente dalla diamidoguanidina giacchè è presumibile che a freddo il derivato monocianico dell'idrazina invece di addizionarsi rapidamente come fa a caldo alla molecola di bromidrato d'idrazina che si forma contemporaneamente si trasformi in parte in derivato dicianurato per l'aggiunta di nuovo bromuro di cianogeno eppoi questo come sopra abbiamo espresso, passi in guanazina.

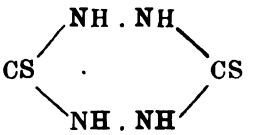
Questa guanazina che può riguardarsi come una doppia guanidina è analoga a composti già ottenuti e che rappresentano una doppia urea e una doppia solfurea.



diimidoesaidrotetrazina
o guanazina



dicarboesaidrotetrazina
o urazina
o diurea (1)



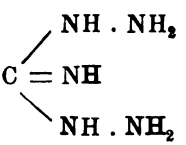
paradichetotioesaidrotetrazina
o tiourazina (2)

La guanazina è una base monoacida, i suoi sali riducono con molto minore energia che quelli di diamidoguanidina e non reagiscono coll'aldeide benzoica.

Queste ricerche furono cominciate col cloruro di cianogeno, ma poi trovammo molto più comodo servirsi del bromuro di cianogeno il quale si prepara tanto più facilmente del cloruro ed essendo solido si presta meglio per adoprarsi (3).

PARTE SPERIMENTALE.

Diamidoguanidina



La soluzione acquosa di idrazina fu preparata da noi col solfato di idrazina e barite pura e concentrato poi il liquido a b. m. fino al 10 %. A 150 cc. di tale soluzione di idrazina scaldata fino all'ebullizione fu aggiunto il bromuro di cianogeno fino alla comparsa di reazione acida. La quantità occorsa fu di gr. 21 circa mentre la quantità calcolata era di gr. 23. La comparsa della reazione

(1) Curtius., J. für prak., Chemie, 52, pag. 454; Purgotti, Gazz. chim. ital., 1897, *b.* 60.
(2) Purgotti, Gazz. chim. ital., 1901, *b.* 550.
(3) Berichte, XXIX, pag. 1823.

acida è l'indicazione più sicura per l'aggiunta di 1 mol. di bromuro di cianogeno per 2 mol. di idrazina [1].

Il liquido ottenuto, leggermente rossastro e limpido, fu fatto evaporare a b. m. fino a ridurlo circa a metà. Per raffreddamento si ebbe separazione di poca (gr. 2) sostanza bianca polverulenta che fu separata per filtrazione. Questo prodotto secondario che sarà studiato in seguito, purificato dall'acqua, fonde a 230°; non è un bromidrato; reagisce coll'aldeide benzoica ed è molto riducente.

La soluzione acquosa per ulteriore concentrazione dette il bromidrato di diamidoguanidina un po' impuro per bromidrato di guanazina. I due prodotti si distinguono assai bene anche ad occhio per cui ci si accorge quali sono le frazioni più o meno pure. I punti di fusione 167° per il bromidrato di diamidoguanidina e 267° per quello di guanazina servono come indicazione sicura nella purificazione per cristallizzazione frazionata. Coll'acqua la separazione dei due prodotti non avviene bene e meglio è di impiegare l'alcool nel quale il bromidrato di guanazina è molto meno solubile che quello di diamidoguanidina. Riunite dunque le porzioni e fatte bollire con alcool a ricadere rimane una polvere cristallina gialla di bromidrato di guanazina che stenta a sciogliersi e che si separa per filtrazione a caldo. Lasciando poi cristallizzare il bromidrato di diamidoguanidina si depone in cristalli bianchi e dopo un maggior tempo si depongono pochi cristallini di bromidrato di guanazina che si riconoscono perchè son sempre un po' giallini. Ridisciogliendo a caldo il bromidrato di diamidoguanidina greggio si scioglie più rapidamente dell'altro che così ripetendo si separa in piccole porzioni. Si ottennero gr. 12 di bromidrato di diamidoguanidina puro e gr. 0,7 di bromidrato di guanazina. Come ultime acque madri rimase un liquido sciropposo che contiene un po' di diamidoguanidina e del bromidrato di idrazina.

Se la reazione si fa a temperatura ordinaria o anche a 0° allora non si ha quel prodotto secondario poco solubile, fusibile a 230° e, rimanendo sempre la diamidoguanidina come prodotto principale, aumenta però la guanazina. Cercheremo in seguito di sta-

[1] La differenza in meno di bromuro di cianogeno adoperato dipende certamente dal titolo un po' più basso della soluzione d'idrazina dovuta alla perdita avvenuta nella concentrazione.

bilire con maggiore precisione le condizioni per avere il maggior rendimento di diamidoguanidina.

Bromidrato di diamidoguanidina CN^5H^7, HBr. — È molto solubile nell'acqua ed assai anche nell'alcool. Quando è puro cristallizza da questo solvente in lamine trasparenti incolore che lentamente alla temperatura ordinaria e in presenza delle acque madri si trasformano in cristalli bianchi piccoli e opachi. Scaldando il liquido questa trasformazione avviene rapidamente. Togliendo i cristalli trasparenti dal liquido la trasformazione è pure rapida. Non si tratta di acqua o di alcool di cristallizzazione come ci siamo assicurati per pesata e potrebbe invece trattarsi di un dimorfismo di cui la forma stabile alla temperatura ordinaria non è quella in lamine trasparenti. Faremo in seguito delle determinazioni dilatometriche per stabilire il punto di trasformazione. Fonde decomponendosi a 167°.

Gr. 0,360 di sostanza dettero gr. 0,0968 di anidride carbonica e gr. 0,154 di acqua.

Gr. 0,176 di sostanza dettero 64 cc. di azoto a 761 mm. e 28°.

Gr. 0,1031 di sostanza col metodo di Vohlardt consumarono 6,1 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0,0488 di bromo.

E su 100 parti:

	Trovato	Calcolato
C	7,33	7,05
H	4,75	4,70
N	41,26	41,17
Br	47,33	47,05

Picrato di diamidoguanidina $CN^5H^7,C^6H^2(NO^2)^3OH$. — Si ottiene trattando una soluzione acquosa concentrata di bromidrato o cloridrato della base con soluzione satura di acido picrico. Si separa in minuti cristallini gialli, che furono purificati dall'acqua calda e si ebbero aghetti sottili fusibili con decomposizione a 191° e sono discretamente solubili nell'acqua e meglio ancora nell'alcool.

Gr. 0,1322 di sostanza dettero 39,4 cc. d'azoto a 756 mm e 13°.

	Trovato %	Calcolato
N	35,36	35,22

Cloridrato di diamidoguanidina CN^5H^7,HCl. — Si ottiene fando passare una corrente di cloruro di cianogeno nella soluzione quosa di idrazina fino a leggiera reazione acida. Se la corrente n è troppo rapida e non si impiega un eccesso di cloruro di ciageno si separa dal liquido una polvere bianca o gialliccia in ca quantità eguale a quel prodotto secondario che si ha nella azione col bromuro di cianogeno. Questa poca sostanza fusibile 230° fu separata per filtrazione e quindi il liquido fu evaporato b. m. fino a consistenza siropposa.

Per raffreddamento si rapprese in un magma cristallino e la ostanza solida separata alla pompa fu purificata cristallizzandola na volta dall'acqua eppoi ripetutamente dall'alcool, togliendo con uesto solvente una piccola parte poco solubile.

Il cloridrato di diamidoguanidina si ottiene così in piccoli cristalli bianchi che fondono decomponendosi a 185°. Anche per il cloridrato si ha il solito fenomeno di cristalli prima trasparenti che poi si trasformano e diventano opachi lentamente sotto il liquido a temperatura ordinaria e rapidamente a caldo.

Dalle acque madri si ricavò un po' di sostanza fusibile verso 258° che probabilmente è cloridrato di guanazina ma che non fu da noi identificata essendo in troppo piccola quantità.

Il cloridrato di diamidoguanidina è discretamente solubile nell'alcool e molto nell'acqua.

Gr. 0,1319 di sostanza consumarono 10,45 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0.0371 di cloro.

Gr. 0,170 di sostanza dettero 79 cc. d'azoto a 758 mm. e 11°.

	Trovato %	Calcolato
Cl	28,12	28,20
N	55,69	55,77

Cloroplatinato di diamidoguanidina $(CN^5H^7,HCl)^2PtCl^4$. — Bigna prepararlo in soluzione alcoolica altrimenti si ha riduzione

di platino come avviene coll'idrazina e coll'amidoguanidina È in minuti cristalli giallo-aranciati fusibili a 172-173°.

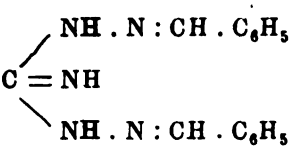
Gr. 0,2576 di sostanza seccata all'aria dettero gr. 0,0855 di platino.

	Trovato %	Calcolato
Pt	33,19	33,14

Per vedere se la diamidoguanidina potesse funzionare da base bivalente abbiamo messa in una capsulina una quantità pesata di monocloridrato della base e quindi aggiunto acido cloridrico concentrato, togliendone l'eccesso in un essiccatore a calce. L'aumento di peso fu del 17 % mentre se avesse fissato un'altra molecola di acido cloridrico avrebbe dovuto aumentare del 29,08 %, Inoltre pesando giornalmente si constatò una lenta diminuzione tanto che dopo tre settimane l'acido cloridrico assorbito corrispondeva soltanto a circa 15 %.

I sali di diamidoguanidina riducono energicamente anche a freddo il liquore di Fehling e il nitrato d'argento ammoniacale. La diamidoguanidina libera non fu potuta ottenere e sembra molto alterabile; infatti trattando un sale colla potassa il liquido sviluppa lentamente delle bollicine gassose.

Dibenzilidendiamidoguanidina



I sali di diamidoguanidina in soluzione acquosa e acidificata danno coll'aldeide benzoica i sali rispettivi del composto benzilidenico. Questi sali sono bianchi e pochissimo solubili nell'acqua.

Bromidrato di dibenzilidendiamidoguanidina $C^{15}N^5H^{15}$,HBr. — Alla soluzione acquosa di bromidrato di diamidoguanidina acidificata con qualche goccia di acido bromidrico si aggiunse goccia a goccia dell'aldeide benzoica sbattendo il liquido e si ebbe un precipitato bianco che fu raccolto e cristallizzato dall'acqua bollente

si separa in minutissimi aghetti che raccolti rimangono in-
ati come un feltro Cristallizzato poi dall'alcool in cui è molto
bile si ebbe in cristallini aciculari riuniti a ciuffo che fondono
3°. Questo sale alla luce si colora in giallo-roseo.

Gr. 0,1025 di sostanza consumarono 3 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di
ato d'argento corrispondenti a gr. 0,024 di bromo.

	Trovato %	Calcolato
Br	23,41	23,12

Cloridrato di dibenzilidendiamidoguanidina $C^{15}N^5H^{15}$, HCl. —
ottiene dal cloridrato acidificato per aggiunta di aldeide ben-
ca. Il liquido diventa lattescente per minuti fiocchetti che dopo
o precipitano in una polvere cristallina bianca. Cristallizzata
volte dall'acqua bollente si ebbe in aghetti sottili fusibili a
°. Anch'essa alla luce si colora in giallo-rossastro: è pochissimo
bile nell'acqua, molto nell'alcool ed insolubile nell'etere e nel
zolo.

Gr. 0,1766 di sostanza dettero 36,2 cc. di azoto a 750 mm. e 20°.

Gr. 0,1143 di sostanza consumarono 3,75 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di
rato d'argento.

E su 100 parti:

	Trovato	Calcolato
N	23,56	23,21
Cl	11,64	11;77

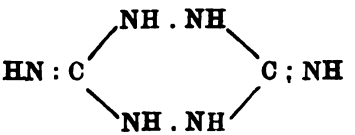
Dibenzilidendiamidoguanidina $C^{15}N^5H^{15}$. — Si separa dai sali
cedenti, facendoli bollire sospesi nell'acqua con carbonato sodico,
forma di fiocchi gialli. Fu purificata dal benzolo e si ebbe in
stallini gialli fusibili a 180°. È insolubile nell'acqua, molto nel-
cool e meno in benzolo.

Gr. 0,191 di sostanza dettero 44,6 cc. di azoto a 759 mm. e 24°

	Trovato %	Calcolato
N	26,78	26,4

I sali di diamidoguanidina danno composti cristallini anche con altre aldeidi e con chetoni e di questi ci occuperemo in altro lavoro.

p.Diimidoesaidrotetrazina
(Guanazina)



Come abbiamo già accennato nell'azione di 1 mol. di bromuro di cianogeno su 2 mol. di idrazina si forma sempre come prodotto secondario del bromidrato di guanazina, ma il modo migliore di prepararlo consiste nel fare agire le due sostanze in quantità equimolecolari conducendo l'operazione nelle seguenti condizioni.

Bromidrato di guanazina $C^2N^6H^6$, HBr. — Grammi 50 di bromuro di cianogeno furono messi in una bevuta con 50 cc. d'acqua e raffreddando si aggiunsero 150 cc. di soluzione di idrazina al 10 %. Si ottenne così un liquido limpido giallino di forte reazione acida e che emanava ancora un forte odore di bromuro di cianogeno. Lasciato così per una mezza giornata fu poi evaporato e si ottenne il bromidrato greggio in masse cristalline, rotondeggianti, dure un po' gialliccie. Le acque madri dettero ancora del prodotto e infine si arrivò a un po' di liquido sciropposo da cui non si separa più sostanza cristallina. Nell'evaporazione si osservò forte sviluppo di acido bromidrico giacchè delle due molecole che se ne formano una sola rimane salificata colla guanazina

$$2CNBr + 2N_2H_4 = C^2N^6H^6, HBr + HBr$$

Il prodotto fu purificato dall'acqua bollente e con un po' di carbone animale e si ebbe in masse dure bianche che fondono con decomposizione a 267° e se ne ottennero grammi 20 circa.

Gr. 0,236 di sostanza dettero gr. 0,1304 di anidride carbonica e gr. 0,1004 di acqua.

Gr. 0,180 di sostanza dettero 67 cc. d'azoto a 763 mm. e 22°.

Gr. 0,1019 di sostanza consumarono 5,2 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondente a gr. 0,0416 di bromo.

E su 100 parti:

	Trovato	Calcolato
C	12,02	12,30
H	3,76	3,58
N	43,10	43,07
Br	40,82	41,02

Questo sale è molto solubile nell'acqua a caldo e discretamente a freddo, poco solubile nell'alcool ed insolubile nel benzolo. A freddo non riduce il liquore di Fehling e il nitrato d'argento ammoniacale, ma la riduzione avviene però a caldo.

Picrato di guanazina $C^2N^6H^6$, $C^6H^2(NO^2)^3OH$. — Si ottiene aggiungendo alla soluzione acquosa del bromidrato della base l'acido picrico e precipita in polvere cristallina gialla che raccolta e purificata dall'acqua dette dei magnifici aghi gialli lunghi splendenti fusibili a 276°.

Gr. 0,283 di sostanza dettero gr. 0,290 di anidride carbonica e gr. 0,072 di acqua.

Gr. 0,1614 di sostanza dettero 52 cc. d'azoto a 758 mm. e 24°.

E su 100 parti:

	Trovato	Calcolato
C	27,94	27,98
H	2,82	2,62
N	36,91	36,73

Azione del bromuro di cianogeno sul bromidrato di diamidoguanidina.

Questo secondo metodo di preparazione della guanazina non costituisce poi in fondo che una fase del processo precedente e se praticamente ha poca importanza perchè è molto più semplice

partire dall'idrazina che dalla diamidoguanidina, serve però a intendere il meccanismo della reazione.

Gr. 5 di bromidrato di diamidoguanidina furono sciolti in poca acqua e quindi si aggiunse del bromuro di cianogeno in eccesso e si lasciò in riposo alla temperatura ordinaria. Il liquido limpido leggermente giallo si scaldò leggermente per effetto della reazione, e dopo qualche ora si depose il bromidrato di guanazina in bei cristalli bianchi trasparenti che a prima vista parevano differenti da quelli ottenuti direttamente dall'idrazina. Però fondevano a 267° e dettero un picrato identico al precedente.

Gr. 0,120 di sostanza consumarono 6,15 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0,0492 di bromo.

	Trovato %	Calcolato
Br	41,00	41,02

Lo studio della diamidoguanidina come della guanazina saranno continuati; intanto si sta studiando l'azione del bromuro di cianogeno sulla fenilidrazina in soluzione acquosa.

Laboratorio di Chimica generale della R. Univeraità Genova.

Breve risposta ad alcune osservazioni del sig. S. Levites

di G. BRUNI.

Nel fascicolo III, parte I di questa Gazzetta il sig. S. Levites pubblica alcune osservazioni che vorrebbero riferirsi ad una nota mia e di Savarè pubblicata nei Rendiconti della Società chimica di Roma (8 gennaio 1905); esse sono però dovute esclusivamente ad un curioso equivoco causato forse dalla forma del sunto che della nostra comunicazione fu pubblicato nella Chemiker Zeitung (1905, N. 19).

Le ricerche mie e di Savarè non si riferiscono per nulla alla influenza degli elettroliti sulla velocità di coagulazione, ma solo al comportamento delle gelatine nel raffreddamento ed alla reversi-

liti o meno della coagulazione. All'esposizione succitata di queste ricerche io feci seguire in via affatto accessoria ed incidentale una osservazione a proposito delle interessanti ricerche di N. Pappadà i quali si occupano effettivamente della influenza degli elettroliti sulla coagulazione, ciò che non risulta chiaramente dal suaccennato sunto della Chemiker Zeitung.

Le osservazioni del sig Levites si potranno quindi riferire in ogni caso al lavoro del Dott. Pappadà e mai alla nota mia e di Navarè. È superfluo aggiungere che nel lavoro del Pappadà eseguito all'Istituto di Melfi io non ho avuto parte alcuna nè diretta nè indiretta, come potrebbe forse far supporre la circostanza casuale dell'essere il suo autore stato già 6 anni fa, allorchè era studente all'Università di Bologna, mio collaboratore in una ricerca pure sui colloidi. Il sig. Levites dovrebbe persuadersi che prima di fare osservazioni su lavori altrui occorre procurarsi gli originali e non fidarsi ai sunti.

Quanto al persistere il sig. Levites in un'opinione circa la natura delle soluzioni colloidali che ormai è stata abbandonata dalla generalità dei chimici, credo proprio inutile di occuparmene.

Bologna, Maggio 1905.

Sul sesquisolfato di iridio e i suoi allumi.

Nota di L. MARINO.

(Giunta il 3 settembre 1904).

Molto poco studiati sono stati finora i composti che l'iridio fa con l'acido solforico. A causa della loro non facile preparazione e della gran tendenza dell'iridio a dare sali complessi, non si conosce fino ad oggi che un sale doppio, il quale si ottiene fondendo il cloruro di iridio e potassio con bisolfato potassico e scaldando fino alla scomparsa di vapori bianchi, ed a cui Lecoq de Boisbaudran [1] attribuisce la composizione $Ir_2(SO_4)_3 . 3K_2SO_4$. Berzelius, ossidando il sesquisolfuro mediante l'acido nitrico, ottenne un li-

[1] Compt. rend., t. XCVI, 1336, 1406, 1556.

quido bruno, ma da questo il sesquisolfato non si potè mai isolare allo stat di purezza.

Mi è sembrato perciò interessante rivolgere l'attenzione a questa classe di composti non tanto allo scopo di dimostrare la loro esistenza, quanto nell'intendimento di mettere in maggior luce alcune forme di combinazioni quali l' IrX_2 e l' IrX_6 che nell'iridio sono state ancora poco studiate.

Date le difficoltà che si presentano per la preparazione dei suddetti sali ho cominciato lo studio dal sesquisolfato, sia perchè la sua preparazione riesce in rapporto agli altri più facile, sia perchè come composto intermedio si deve potere molto bene per ossidazione e riduzione trasformare negli altri due.

E difatti esperienze preliminari mi indurrebbero a credere che esista il solfato iridoso di cui mi occuperò in una prossima nota.

Preparazione del sesquisolfato di iridio. — $Ir_2(SO_4)_3 . xH_2O$. Per ottenere il sesquisolfato di iridio si scioglie il sesquiossido idrato nell'acido solforico diluito e poi si fa cristallizzare fuori del contatto dell'aria. Sciogliendo però il sesquiossido idrato, ottenuto coi metodi comunemente suggeriti si ottiene sempre un liquido più o meno violetto, in cui l'iridio si trova in parte ad un grado di ossidazione maggiore che nel sesquisolfato e se si tenta di eseguire la riduzione in queste condizioni, mediante l'idrogeno solforato, nella soluzione resta tale un eccesso di acido solforico, che concentrando si ottiene un denso sciroppo incristallizzabile anche a bassissima temperatura. Ad evitare quest'inconveniente tutte le operazioni si eseguivano nel vuoto col seguente apparecchio:

Ad una ordinaria boccia da vuoto A, della capacità di circa 130-140 cc. si adattava un tappo di gomma a tre fori. In uno di questi passava un tubo di vetro il cui diametro interno era molto piccolo e che dalla parte inferiore era tirato in punta, mentre dalla superiore poteva, mediante un tubo di gomma, munito di una buona pinza, unirsi ad un imbuto, destinato all'introduzione dei liquidi. Nel secondo foro passava un tubo di vetro alquanto piegato, il quale mediante un buon rubinetto si univa con il sifone di un grosso pallone B in cui si faceva bollire l'acqua che dovea servire per i lavaggi. Nel terzo foro poi passava un tubo piegato ad angolo retto e che dovea servire da sifone e da filtro. A questo scopo nella parte inferiore di esso, che entrava nella boccia A, si

soffiavano due o tre bolle, le quali si riempivano di buona lana di vetro, e l'estremità si tirava in una corta punta quasi capillare e ripiegata in alto.

La parte esterna di questa specie di filtro per mezzo di un rubinetto a tre vie poteva comunicare o con una piccola boccia C in cui si raccoglieva il primo filtrato o con una grande D in cui si raccoglievano tutte le altre acque di lavaggio. C e D potevano alla loro volta, indipendentemente l'una dall'altra, essere unite alla pompa ad acqua; in questo modo ciascuna boccia poteva essere isolata senza togliere in A il vuoto che da principio si era effettuato.

L'operazione si eseguiva in questo modo: Si riempiva completamente con acqua ben deaerata il pallone B, si chiudeva il rubinetto e si faceva raffreddare; si univa allora con congiunzione di gomma alla boccia A, che si trovava unita alle altre nel modo suddescritto. Si chiudeva quindi la pinza, posta sotto l'imbuto e, collegando l'ultima boccia con la pompa, si incominciava a fare il vuoto in tutto l'apparecchio. Girando opportunamente il rubinetto a tre vie si toglie la comunicazione fra A e C, D. Si apre allora cautamente la pinza dell'imbuto e si introduce nella boccia A una soluzione concentrata di sesquicloruro di iridio, si lava un po' con acqua bollita e fredda e poi si fa sgocciolare tanta potassa al 10 % e del tutto priva di allumina fino a che si vede formarsi un leggero intorbidamento nel punto dove cade l'alcali. Se non si ha questa precauzione e si fa diventare alcalino il liquido, allora la quantità di sesquiossido che resta in soluzione è assai grande, giacchè quest'ultimo è molto più solubile negli alcali che negli acidi. Il precipitato che così si ottiene, qualora ogni traccia di aria è stata evitata, ha un colore giallo che diventa sempre più verde a mano a mano che l'azione di quella si fa sentire. Per preparare il sesquicloruro di iridio ho ridotto una soluzione non molto concentrata di tetracloruro (d'ordinario 20 gr. in 100 gr. di acqua) impiegando come riduttore l'idrogeno solforato [1]. La cor-

[1] Nella mia nota preliminare (Gazz. chim. ital., XXXII *b*, pag. 511) avevo data la preferenza alla riduzione elettrolitica. Questa presentava infatti molti vantaggi fra i quali quello non piccolo che le operazioni si sarebbero potute fare tutte nell'aria o al più in atmosfera di CO^2; inoltre nel fare la soluzione solforica del sesquiossido si poteva completare la riduzione senza punto aumentare la quantità di acido solforico, che è quello

rente dev'essere lentissima, altrimenti una piccola quantità di solfuro si precipita insieme allo zolfo proveniente dalla riduzione. Quando il liquido ha preso un colore giallo-rosso con riflessi verdastri, si scaccia l'idrogeno solforato con una corrente di anidride carbonica e poi si fa concentrare nel vuoto sopra l'acido solforico, fino a ridurre a metà almeno il volume primitivo. Allora si filtra e la soluzione così ottenuta si mette nella boccia A dell'apparecchio suddescritto. Appena il precipitato ottenuto per l'aggiunta della potassa si è deposto, si apre la comunicazione fra A e C in modo che liquido filtri lentissimamente attraverso la lana di vetro. Se si ha avuto l'avvertenza di fare in modo che la punta capillare resti alcuni millimetri al di sopra del precipitato, il liquido passa limpido fin dal principio e si evita il pericolo di ostruire la punta capillare, come qualche volta può accadere. Dopochè il liquido è tutto filtrato si fa comunicare A prima con B e poi con D e si ripete parecchie volte il lavaggio del precipitato fino ad eliminazione completa del cloro. Quando l'operazione sta per finire, il sesquiossido diventa un po' colloidale, per cui il lavaggio si fa molto più lento ed è quasi impossibile evitare una piccola perdita, ma dacchè si manifesta lo stato colloidale sono sufficienti altri due o tre lavaggi per avere un sesquiossido che contenga solo traccie trascurabili di cloruri. Sul precipitato così lavato si fa allora sgocciolare dall'imbuto tanto acido solforico diluito (1 : 10 di H_2O in vol.) deaerato e freddo, quanto è appena sufficiente per fare la soluzione. Questa si versa allora in una capsula e si fa cristallizzare nel vuoto sopra l'acido solforico, in atmosfera rarefatta di idrogeno solforato. La soluzione che così si ottiene è di un colore giallo-rosso con riflessi verde-oliva, ma può talora avvenire che a causa di una leggerissima ossidazione essa acquisti un colore rosso-violaceo. In questo caso prima di fare il vuoto nell'essicca-

che più nuoce alla formazione dei rispettivi sali doppi. Con ulteriori esperienze ho potuto però constatare che così operando, si ha un piccolissimo rendimento in sesquisolfato, probabilmente in seguito alla formazione di un acido complesso, ch'io sto cercando di identificare e che in caso affermativo renderò noto insieme alle condizioni migliori per ottenerlo. Che però non si tratti più di semplice sesquisolfato lo prova il fatto che le soluzioni giallo-rosse che si ottengono, danno per concentrazione un denso sciroppo, stabile all'aria, incristallizzabile in queste condizioni anche a bassa temperatura e che non dà allumi; comportamento del tutto diverso da quello del prodotto ottenuto operando la riduzione con l'idrogeno solforato.

tore si fa passare nella soluzione una lenta corrente di idrogeno solforato fino a fare sparire completamente ogni traccia di colore violetto. Si fa deporre, tenendolo sull'essiccatore senza vuoto in atmosfera di H_2S, quel po' si solfo della riduzione e poi si filtra attraverso un filtro molto rapido, il liquido limpido si lascia evaporare come sopra ho detto nel vuoto sopra l'acido solforico e in atmosfera rarefatta di idrogeno solforato. Si ottiene così un denso sciroppo dal quale, quando non vi è eccesso di acido solforico e quando la temperatura è piuttosto bassa, si può ottenere una massa cristallina, costituita come da piccolissimi prismi gialli, trasparenti che all'aria si colorano in violetto e sono solubilissimi nell'acqua.

Le soluzioni acquose molto diluite e fatte nel vuoto sono di un colore giallo-chiaro; sono invece giallo-rosse quando esse sono piuttosto concentrate e man mano che la concentrazione aumenta esse manifestano dei riflessi verdastri sempre più spiccati. Le soluzioni acquose diluite all'aria diventano subito violette specie a caldo, mentre le concentrate possono mantenersi un po' più a lungo.

A causa del liquido sciropposo che bagna i cristalli e della relativamente piccola quantità di materiale di cui disponevo non ho potuto insistere per ottenere un prodotto affatto privo di acque madri che si prestasse all'analisi; ma l'esistenza degli allumi che si ottengono facendo cristallizzare questo liquido sciropposo con la calcolata quantità di solfato alcalino, e la cui stabilità permette di eseguire l'analisi completa, non lascia però alcun dubbio che la detta massa cristallina dev'essere costituita dal sesquisolfato di iridio.

Allume di iridio e cesio $Ir_2(SO_4)_3 . Cs_2SO_4 + 24H_2O$.

Questo allume si prepara facendo cristallizzare insieme un certo numero di centimetri cubici della soluzione del sesquisolfato ottenuta nel modo indicato con la quantità calcolata di solfato di cesio. Siccome l'eccesso di quest'ultimo può dare origine alla formazione di altri sali doppi così è bene determinare una volta l'iridio contenuto nella soluzione, affine di poter poi calcolare esattamente la quantità di solfato alcalino che si deve aggiungere.

Questo si scioglie in poca acqua contenente alcune goccie di acido solforico diluito (1 : 10) e la soluzione ottenuta si versa goccia a goccia ed agitando nella soluzione del sesquisolfato. Si ottiene così una polvere cristallina di allume di iridio e cesio, che si lascia in riposo per alcune ore, poi si filtra e il filtrato si fa evaporare nel vuoto. Si ottengono così altri cristalli, i quali uniti ai primi si sciolgono in acqua di circa 30° e acida per acido solforico diluito. I cristalli che si depongono da una tal soluzione sono sempre piccolissimi e bisogna ripetere parecchie volte la cristallizzazione prima di avere individui di una certa grandezza. Ed anche in questo caso i cristalli che apparentemente sembrano ben formati, presentano delle faccie tutte striate per cui poco si prestano per uno studio cristallografico completo, come fu fatto per gli allumi di rodio [1].

Il Dott. Vacca dell' Università di Genova a cui io avevo inviato alcuni cristalli dei diversi composti ottenuti, ha avuto la compiacenza di comunicarmi quanto appresso:

« Le tre sostanze $Ir_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$ (1) ; $Ir_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 24H_2O$ (2) ; $Ir_2(SO_4)_3 . Cs_2SO_4 + 24H_2O$ (3) cristallizzano tutte in ottaedri regolari.

Esaminate all'apparecchio di polarizzazione si sono dimostrate monorifrangenti.

Le faccie al goniometro danno immagini mediocri e quindi misure poco attendibili.

I cristalli ad es. del n. (1) dettero l'angolo

$$111 : 1\bar{1}1 = 70^0,44 \text{ (teorico } 70^0,32)$$

quelli della sostanza n. (2) dettero misure approssimate.

Invece su un cristallo della sostanza n. (3) si hanno gli angoli

$111 : \bar{1}\bar{1}1 = 109,10'$ (teorico $109^0,28$) abbastanza soddisfacente e

$111 : 1\bar{1}1 = 70^0,50'$ (teorico $70^0,32$) molto approssimato.

Non si riscontrano altre faccie, cosicchè non è stato possibile mancando forme caratteristiche decidere a quale gruppo appartengono. Nè è stato possibile, a causa dell'esiguità dei cristalli di riconoscere se anche i cristalli in esame, come gli allumi presen-

[1] Cfr. Zeitschr. f. an. Chem., Bd. XXVII, 62 (1901).

tino le figure caratteristiche di corrosione che permettono di determinare le simmetrie loro.

La piccolezza dei cristalli ha reso impossibile di determinare gli indici di rifrazione coi soliti metodi più attendibili.

Quindi si può solo concludere che le tre sostanze appartengono al sistema regolare (monometrico) ».

I cristalli di allume di iridio e cesio sono di un colore giallo molto chiaro, splendenti, pochissimo solubili nell'acqua fredda e più nella calda. Le soluzioni che si ottengono hanno anch'esse un bel colore giallo chiaro, e sono stabili all'aria; se si scaldano al disopra dei 40° in esse si manifesta una leggerissima colorazione rosea in seguito alla formazione di traccie di solfato violetto. I cristalli sono stabili all'aria e anche dopo parecchi mesi, sotto una campana di vetro, si sono mantenuti perfettamente trasparenti. Quest'allume fonde a 109-110° in un liquido giallo-rosso; scaldato in una stufa a secco, esso perde a poco a poco tutta la sua acqua. A 100° rimane giallo-chiaro fino a che non ne ha perduto circa il 10 %, poi incomincia a diventar verde; fra 250-280° diviene del tutto verde e da 300-350° azzurro violetto ed allora è del tutto anidro, mentre il residuo si scioglie completamente in acqua.

L'iridio fu dosato pesando il metallo ottenuto per riscaldamento al rosso in corrente di idrogeno. La massa ottenuta si riprendeva con acqua, il liquido filtrato si evaporava a secchezza e il residuo si calcinava per pesare nel solito modo il cesio come solfato.

Anche per l'allume di iridio, come per quello di rodio si rende impossibile di poter determinare insieme l'iridio e il cesio, scaldando al rosso una pesata quantità di allume ed estraendo poi con acqua il solfato di cesio, poichè il sesquisolfato di iridio per forte arroventamento non si decompone completamente.

L'acido solforico fu pesato sotto forma di solfato di bario. Si ebbe infine il contenuto in acqua scaldando la sostanza con carbonato di sodio ben secco e raccogliendo il vapor d'acqua in tubi a pomice solforica. La determinazione per perdita di peso non si può eseguire perchè con le ultime porzioni di acqua va anche via una piccola quantità di acido solforico.

I. 1,1235 gr. di allume dava 0,3339 di acqua.

II. 1,0089 gr. di allume dava 0,2643 di iridio e 0,2468 di solfato di cesio.

III. 0,6997 gr. di allume dava 0,4450 di solfato di bario

Da qui segue:

			I	II	III
Ir_2	386,00	26,28	—	26,19	—
$(SO_4)_4$	384,24	26,16	—	—	26,15
Cs_2	266,00	18,11	—	17,97	—
$24H_2O$	432,48	29,45	29,71	—	—
	1468,72	100,00			

Allume di iridio e rubidio $Ir_2(SO_4)_3 . Rb_2SO_4 + 24H_2O$.

Si ottiene operando colle stesse precauzioni usate per ottenere quello di cesio, soltanto che invece del solfato di quest'ultimo metallo si impiega il solfato di rubidio. I cristalli che si ottengono sono d'un colore giallo più carico che quelli di cesio, d'un giallo di oro, stabili all'aria, e cristallizza abbastanza bene, sebbene le faccie dei singoli individui appaiano quasi ondulate, sicchè mal si prestano ad uno studio cristallografico. Questo allume è alquanto più solubile del corrispondente allume di cesio, fonde fra 108-109° in un liquido giallo rosso. Per riscaldamento perde gradatamente tutta la sua acqua di cristallizzazione, diventando nello stesso tempo sempre più verde e infine verso i 360° completamente violetto azzurro. Questo residuo si scioglie in acqua e da questa soluzione si ottengono dei bei cristalli violetto-azzurri quasi neri, che ricordano molto il sale doppio violetto di Lecoq de Boisbaudran [1] e che descriverò insieme ai composti che si ottengono per l'ossidazione del sesquisolfato.

L'analisi dell'allume eseguita, come per l'allume di cesio dava i seguenti risultati:

I. 0,8342 gr. di allume davano 0,2608 di acqua.

II. 0,6471 gr. di allume davano 0,2043 di acqua.

III. 0,6001 gr. di allume davano 0,1686 di iridio e 0,1148 di solfato di rubidio.

[1] Loc. cit.

Da qui segue:

			I	II	III
Ir_2	386,00	28 10	—	—	28,02
$(SO_4)_4$	384,24	27,98	—	—	—
Rb_2	170,80	12,44	—	—	12,21
$24 H_2O$	432,48	31,48	31,26	31,57	—
	1373,52	100,00			

Allume di iridio e potassio $Ir_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 24 H_2O$.

Per ottenere questo allume si faceva concentrare nel vuoto a consistenza quasi sciropposa, la soluzione del sesquisolfato con la quantità calcolata di solfato di potassio. Qui, come anche per gli altri allumi, è da ricordare che ove nel mescolare le soluzioni, il liquido si colori un po' in violetto, si riduce con una soluzione di idrogeno solforato e si filtra dopo averlo fatto concentrare di almeno $^1/_3$. Quando il liquido ha raggiunto la consistenza sciropposa si lascia nell'essiccatore senza vuoto e con acido solforico di media concentrazione in modo che l'evaporazione si compia lentamente. Dopo parecchi giorni si depongono degli ottaedri gialli, i quali a causa della forte concentrazione delle acque madri devono essere meccanicamente separati. I cristalli fondono a 102-103°, ma a 96° già si nota un principio di fusione. Sono solubilissimi in acqua e sono stabili all'aria. Per riscaldamento in stufa a secco perdono tutta la loro acqua di cristallizzazione e diventano verdi prima, poi azzurro-violetti e il residuo è completamente solubile in acqua, se la temperatura non ha oltrepassato i 400°. Scaldati al rosso formano dei solfati basici e non si ottiene tutto l'iridio metallico.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. 0,5912 gr. di allume davano gr. 0,2022 di acqua.

II. 1,1003 gr. di allume davano gr. 0,3305 di iridio e 0,1469 di solfato di potassio.

Da qui segue:

			I	II
Ir_2	386,00	30,13	—	30,03
$(SO_4)_4$	384,24	29,99	—	—
K_2	78,30	6,12	—	5,99
$24 H_2O$	432 48	33,76	34,20	—
	1281,02	100,00		

Allume di iridio e ammonio $Ir_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$.

Se la soluzione di sesquisolfato di iridio si fa con le suddette precauzioni cristallizzare con una quantità di solfato di ammonio, alquanto più piccola di quella calcolata, si hanno dei grossi cristalli, giallo-rossi, molto facilmente solubili in acqua, ma sempre meno del corrispondente allume di potassio. Le soluzioni concentrate sono giallo-rosse, quelle molto diluite giallo-chiare, come quelle sature di cesio e di rubidio. L'allume di iridio e ammonio ha come quello di rodio una spiccata tendenza a dare grossi cristalli ed ho potuto ottenere da una soluzione che conteneva più che 4 grammi di allume un ottaedro le cui faccie erano di circa $^1/_2$ cmq. I cristalli sono del tutto stabili all'aria; fondono a 105-106° in un liquido rosso alquanto violaceo.

Per riscaldamento perdono anch'essi a poco a poco la loro acqua diventando prima verdi e infine azzurro-violetti, lasciando un residuo completamente solubile in acqua. Scaldato al rosso dà iridio metallico, il quale ritiene ancora dell'acido solforico anche dopo prolungato arroventamento alla soffleria e ripetuto trattamento con carbonato di ammonio.

Nei suddescritti cristalli si dosò l'iridio, l'acido solforico e l'ammoniaca. L'iridio fu pesato quale metallo, ottenendolo come nel caso dell'allume di cesio; l'acido solforico, pesando il solfato di bario, e l'ammoniaca spostandola a freddo, da una soluzione concentrata di allume, con KOH e poi facendola assorbire nel vuoto dall'acido solforico $N/_1$, secondo il metodo Schloesing.

Si ebbero i seguenti risultati:

I. 0,3510 gr. di allume davano 0,2692 gr. di solfato di bario.
II. 0,6314 gr. di allume davano 0,1985 gr. di iridio.
III. 1,5111 gr. di allume davano 0,0392 gr. di NH_3.

Da qui segue:

			I	II	III
Ir_2	386,00	31,15	—	31,44	—
$(SO_4)_4$	384,24	31,02	31,54	—	—
$(NH_4)_2$	36,16	2,92	—	—	2,73
$24H_2O$	432,48	34,91	—	—	—
	1238,88	100,00			

Allume di iridio e tallio $Ir_2(SO_4)_3 . Tl_2SO_4 + 24 H_2O$.

La preparazione di questo allume presenta difficoltà anche maggiori del corrispondente allume di rodio, giacchè qui oltre alla piccola solubilità del solfato talloso e al fatto che l'allume si depone da soluzioni molto concentrate, si aggiunge l'influenza della temperatura sulla soluzione del sesquisolfato di iridio, il quale per leggero riscaldamento in presenza dell'aria incomincia a diventar violetto. Per ottenerlo si operava quindi nel seguente modo: si sostituisce al rubinetto di un essiccatore un tappò di gomma a due fori, nell'uno dei quali passa un lungo imbuto a rubinetto, nell'altro un tubo a cui si unisce la pompa ad acqua. La coda dell'imbuto si fa pescare nella soluzione di sesquisolfato, ottenuta nel modo suddetto, e posta in una capsula. Si aggiunge un po' di acido solforico diluito (1 : 10 in vol.) e si riduce nel vuoto a piccolo volume. Si satura intanto a freddo una certa quantità di acqua con il calcolato solfato talloso e dall'imbuto a rubinetto si fa sgocciolare a piccole porzioni nella capsula. Si continua ancora a concentrare e poi si aggiunge nuova soluzione di solfato talloso fino a che un po' alla volta tutto il sale è stato introdotto. Allora si completa l'evaporazione fino ad avere un liquido denso; si toglie il vuoto in presenza di acido carbonico e si lascia lentamente cristallizzare. Dopo alcuni giorni si incominciano a deporre dei piccoli ottaedri giallo d'oro, i quali si separano meccanicamente si pressano fra carta, si polverizzano e poi si sciolgono in poca acqua acida per acido solforico diluito e la soluzione si fa di nuovo cristallizzare in un essiccatore nel modo su esposto. I cristalli che così si ottengono sono stabili all'aria, apparentemente ben formati ma nondimeno si prestano sempre poco per uno studio cristallografico; sono solubilissimi in acqua, perdono per riscaldamento come gli altri allumi descritti tutta l'acqua e il residuo anidro che si ottiene è solo in parte solubile nell'acqua.

Per l'analisi, a causa della piccola quantità di materiale puro, dosai l'acqua nel modo già descritto per l'allume di cesio:

0,6097 gr. di sostanza davano 0,1673 di acqua, da cui segue:

Calcolato H_2O %	Trovato
26,85	27,43

Abbiamo così due metalli del gruppo del platino, uno della divisione dei leggeri (rodio) l'altro dei pesanti (iridio) i quali sono capaci di dare gli allumi. Questi mentre portano un contributo per la conoscenza dei composti dell'iridio e stabiliscono un nuovo carattere di somiglianza fra esso e gli omologhi inferiori cobalto e rodio, confortano nella speranza che debba essere una proprietà generale di tutti i sesquiossidi, quella di formare gli allumi, e che l'esistenza di questi ultimi dipenda solo da condizioni di equilibrio. Il carattere più o meno acido dei sesquiossidi, a cui appartengono gli esempi finora noti è certamente un fattore importante, ma non è improbabile che tale proprietà si possa dimostrare anche per i sesquiossidi a funzione basica, come ad es: quelli delle terre rare, qualora si faccia precedere una ricerca sistematica sugli equilibri dei vari sali doppi che si ottengono per l'aggiunta del solfato alcalino ai rispettivi sesquisolfati. È evidente però di quale aiuto possa riuscire alla soluzione di questo problema la ricerca ora già annunziata da Brauner [1] e che anch'io avevo a questo scopo iniziata, sulla natura complessa degli acidi terro-solforici, giacchè, verificandosi l'ipotesi del Brauner, bisognerebbe prima di tutto trovare il modo di impedire la formazione di questi complessi, che sono quelli che si originano nelle circostanze ordinarie.

Firenze, Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori, agosto 1904.

Sulla determinazione quantitativa della lecitina nei vinaccioli e nei vini.

Nota di F. MURARO.

(Giunta il 13 settembre 1904).

In fine della mia Nota [2] « Sulla determinazione quantitativa del giallo d'uovo nelle paste alimentari » dicevo come m'ero proposto di controllare i dati di Weirich ed Ortlieb [3], che nella de-

(1) Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 38, 341 — 1904.
(2) Atti del R. Istituto Veneto, 1904, t. LXIII, parte seconda, pag. 1177.
(3) Mon. scient., t. XVIII, p. 197, mars, 1904.

rminazione della lecitina nei vini avevano riscontrato la com-
eta scomposizione di questa sostanza alla temperatura di circa
° C.

Fui spinto a questa prova per il fatto che da nessun autore ritenuta la lecitina delle piante diversa da quella del giallo uovo, a giudicarla dal comportamento rispetto al calore (1), per ıi credevo molto improbabile che quella a 80° C. venisse total-ente decomposta, quantunque tutti gli autori nella determina-one della lecitina delle piante abbiano indicata fra 50-60° C. la ımperatura per l'estrazione con alcole di detta sostanza.

Le nostre cognizioni sulla composizione della lecitina sono ıolto incomplete, però è detto che tanto nella lecitina del giallo 'uovo, quanto in quella delle piante, oltre agli acidi stearico, almitico ed oleico sono presenti altri acidi grassi: ciò ebbero ad ammettere, secondo i risultati delle loro esperienze, Henriquez ed Iansen (2) nella lecitina del giallo d'uovo, Cousin (3), che pure ıella lecitina del giallo d'uovo avrebbe riscontrato l'acido lino-leico per il 24 % e Laves (4), secondo il quale, oltre ai tre acidi ıopradetti entrerebbero, nella molecola della stessa origine, acidi grassi a peso molecolare più elevato.

Per la lecitina delle piante siamo autorizzati ad ammettere altrettanto (5); poichè, quantunque finora nessuno dei preparati di detta sostanza potè essere riscontrato come costituito di un composto unico, tuttavia dalle oscillazioni dei diversi risultati d'analisi si può dedurre la natura dei costituenti molto diversa. Ed in favore di questa asserzione stanno le analisi dei diversi autori che sto per citare.

(1) Dalle mie esperienze, come pure da quelle di Lührig (Zeitschr. f. Unt. d. Nahr. u. Gen. 1904, VII, pag. 141) ed altri, risultò che la lecitina del giallo d'uovo nelle paste alimentari non si scompone per riscaldamento a temperatura prossima al punto d'ebollizione dell'alcole; secondo Bergell (Berl. Ber., XXXIII, pag. 2584), la lecitina ricavata dal tuorlo d'uovo ed essiccata si scompone soltanto sopra 100° C.

(2) Ref. in Biochem. Centralbl., 1903, pag. 742.

(3) Ref. in Biochem. Centralbl., 1903, p. 700.

(4) Chem. Centralbl., 1903, II, pag. 1019.

(5) Esistono inoltre nelle piante altri composti organici del P e Posternak (Compt. rend. 1903, CXXXVII, pag. 202) ottenne dai semi d'alcune piante un acido della formola $C_2H_8P_2O_9$, che egli ritiene come l'acido anidro-ossimetilendifosforico e che probabilmente è lo stesso composto ricavato da Schulze e Winterstein (Zeitschr. physiol. Chem., XL, pag. 120) dai semi di senape nera e da altre piante.

E. Schulze ed A. Likiernik [1] dai semi di lupino e di veccia ottennero una sostanza identica per comportamento e proprietà alla lecitina, operando nel modo seguente: La polvere dei semi digrassata quanto più possibile con etere, venne sottoposta ad estrazione con alcole a 60° C. La soluzione fu evaporata a 40-50° C. ed il residuo ripreso con etere, la soluzione eterea agitata con acqua addizionata di cloruro sodico, dopo separazione fu evaporata ed il residuo ripreso con alcole assoluto a 50° C. La soluzione così ottenuta lasciò separare per raffreddamento una lecitina che conteneva 3,68 % di P.

Stoklasa [2] nello stesso modo dai germogli d'avena ottenne una lecitina, che all'analisi diede 4,23 % di P — E. Schulze e S. Frankfurt [3] dal Boletus edulis isolarono analogamente una lecitina contenente 3,41 % di P, e dai semi di segala ed orzo una lecitina contenente 2,23 % di P.

La scarsezza delle nostre cognizioni intorno ad una sostanza così grandemente diffusa nel regno vegetale e di sì importante funzione nell'organismo animale, lascia largo campo alle ricerche; la lecitina interessando inoltre la chimica fisiologica e biologica.

Tanto sui vinaccioli che sul vino eseguii due serie di esperienze, cioè determinazioni della lecitina (come P^2O^5) a 50° C. e della stessa a 80° C. circa.

Inoltre, per mettermi in condizioni analoghe a Weirich ed Ortlieb [4] e poichè poteva non riuscire lo stesso operando in liquido acido o neutro, feci metà delle determinazioni sul vino genuino e l'altra metà sul vino dopo neutralizzazione con carbonato sodico.

Determinazione della lecitina dei vinaccioli.

Gr. 100 dei vinaccioli [5] ben lavati, disseccati e ridotti in polvere sottile, furono trattati con alcole assoluto per sei volte,

(1) Zeitschr. physiol. Chem., XV, pag. 405.

(2) Sitzungsberichte der K.K. österreich. Akad. d. Wissenschaft in Wien, mathem.-naturwissensch. Klasse, CIV, Abt. I, Juli, 1895.

(3) Landw. Vers. Stat., XLIII, pag. 307.

(4) Loco citato.

(5) I vinaccioli provenivano da parecchie varietà d'uva.

ciascuna con 200 cc. di alcole, in un pallone a b. m., alla temperatura non superiore ai 50° C. (45°-50° C.) e per due ore circa ciascun trattamento. Il liquido soprastante, limpido dopo riposo, venne decantato e l'alcole dei diversi trattamenti distillato a pressione ridotta a 45°-50° C. L'estratto alcoolico fu sciolto in etere e l'estratto etereo fu incenerito con nitrato potassico e carbonato sodico (1), ripreso con HNO^3 diluito e quindi addizionato col reattivo molibdico, seguendo il metodo Finkener (2) e determinando l'anidride fosforica nel fosfomolibdato ammonico, ov'è contenuta nella quantità di 3,8 %.

In questa determinazione ottenni gr. 0,0034 di P^2O^5.

Dalla stessa quantità di vinaccioli, operando nello stesso modo, però tenendo la temperatura a circa 80° C. nel fare l'estrazione alcolica, mi risultò in P^2O^5 gr. 0,0044.

In ambedue le determinazioni restava aderente alla parete del pallone, dopo evaporazione dell'alcole, una sostanza resinosa, rossobruna, insolubile in etere, che sciolta in HNO^3 concentrato, dopo evaporazione a b. m. di questo, lasciò un residuo giallastro, di odore d'acido valerianico. Dall'estratto etereo si depositava in goccioline apparentemente la stessa sostanza.

Determinazione della lecitina del vino.

Ccm. 500 del vino (3) furono evaporati in una capsula a b. m., alla temperatura di 45°-50° C.. Il residuo, mescolato con sabbia silicea ben lavata e riscaldata a 50° C., steso sopra lastra di vetro, fu messo ad essiccare in stufa a 50° C., fino a che sotto leggera pressione si poteva ridurre facilmente in polvere. Quindi fu raccolto in un pallone e trattato per cinque volte con 200 ccm di alcole assoluto, per un'ora circa ciascuna volta, a 50° C. Il liquido di ciascun trattamento, limpido per riposo, venne filtrato ed evaporato a 45°-50° C.

L'estratto alcolico fu incenerito con nitro e carbonato sodico e

(1) Più particolarmente, vedi mia nota citata.

(2) Berl. Ber., XI, pag. 1938.

(3) Il vino, proveniente dalle colline di Nanto (prov. Vicenza), fu ottenuto lasciando fermentare il mosto assieme alle buccie ed ai graspi.

sulla soluzione nitrica determinata l'anidride fosforica col metodo sopraccennato.

Ottenni così gr. 0,0097 di P^2O^5.

Pure da 500 cc. dello stesso vino, operando a 80° C. circa, per l'estrazione, essiccazione in stufa e distillazione dell'alcole e nel resto come sopra, ebbi in P^2O^5 gr. 0,0045.

Dallo stesso vino reso neutro con carbonato sodico, operando a 50° C. ottenni gr. 0,0024, a 80° C. gr. 0,0033 di P^2O^5.

Ebbi occasione di osservare in tutte le determinazioni sul vino, che dopo evaporazione dell'alcole si rendeva insolubile nello stesso solvente, in piccola quantità, una sostanza, la quale aderiva alle pareti del pallone e che sciolta in HNO^3 concentrato e fatta bollire finchè si svolgevano vapori nitrosi, dopo diluizione ed aggiunta di molibdato ammonico, dava un leggerissimo precipitato di fosfomolibdato ammonico.

Già E. Schulze e A. Likiernik (1) avevano osservato un fatto analogo nell'estrazione della lecitina dai semi di lupino e di veccia e la sostanza difficilmente solubile in alcole, e solubile in etere conteneva 3,9 % di P. Inoltre E. Schulze ed E. Winterstein (2) parimenti dai semi di lupino e di veccia ottennero una lecitina difficilmente solubile in alcole, contenente 3,64 % di P.

È probabile quindi che anche nel vino sia presente una lecitina di proprietà speciali, che sinora si può dire soltanto difficilmente solubile in alcole, ma che ricerche ulteriori potranno meglio definire, qualora però il prodotto possa ottenersi nella quantità sufficiente.

Dalle mie esperienze sopraccennate risulterebbe: *a*) che la lecitina si lascia estrarre dai vinaccioli più completamente a 80° C., che a 50° C.; *b*) che dal vino genuino a 50° C., si estrae il massimo di essa e a 80° C. una quantità bensì inferiore a quest'ultima, ma superiore a quella ottenuta alla stessa temperatura dal vino neutralizzato: il minimo verrebbe estratto a 50° C., in liquido neutro.

Weirich ed Ortlieb (3) colle prove loro tendono a mostrare l'as-

(1) Loco citato.
(2) Zeitschr. physiol. Chem., XL, pag. 101.
(3) Loco citato.

senza di lecitina nei vini pastorizzati e nei vini ottenuti, secondo il processo Rosenstiehl, dai mosti riscaldati, in quelli perchè la lecitina verrebbe decomposta in seguito al riscaldamento; in questi, perchè la lecitina non potrebbe entrare in soluzione nel vino, per il fatto che vinaccioli e buccie sono separati dal mosto al momento della fermentazione.

Rosenstiehl [1] oltre di dimostrare inesatto quanto è sostenuto dagli autori circa il suo processo, per via d'induzione viene a limitare di molto le loro conclusioni prendendo in considerazione del loro lavoro soltanto il fatto principale, la presenza della lecitina nei vini.

Non c'è dubbio che le conclusioni di Weirich ed Ortlieb non sieno un po' arrischiate e soltanto allora, che nei vini pastorizzati saranno fatte determinazioni in proposito, si potrà dire precisamente; per ora è probabile che, quantunque un po' in minore quantità, la lecitina si trovi presente pure nei detti vini.

Per decidere poi se realmente nei vini preparati da mosti riscaldati non esiste lecitina, conviene stabilire, se oltre che nelle bucce e nei vinaccioli la lecitina possa esistere, se non in soluzione, almeno in sospensione nel succo d'uva e se la lecitina dei vinaccioli e delle bucce passi, totalmente o nella quantità maggiore, in soluzione lungo le fermentazioni.

Dalle esperienze di Weirich e Ortlieb [come ebbe a far notare Rosenstiehl (loc. cit.)] si sarebbe tentati a credere che una parte della lecitina dei vini traesse altrove, che dai vinaccioli e bucce, la sua origine: è certo interessante provarlo.

Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Padova, luglio 1904.

(1) Mon. scient., t. XVIII, pag. 485, Juillet, 1904.

La funzione del catalizzatore nel processo Deacon per la preparazione del cloro.

Nota di M. G. LEVI e V. BETTONI.

È notoriamente merito principale dell'Ostwald e della sua scuola se i fenomeni di catalisi che fino a poco tempo fa s'invocavano solo in pochi casi e per spiegare reazioni poco chiare e comprensibili, formano invece oggi un bel capitolo della chimica generale. I fenomeni catalitici furono assoggettati a profondi studi sperimentali e teorici, le sostanze catalizzatrici classificate e studiate sistematicamente e da tutto questo complesso di geniali studi è uscito un armonico insieme di teorie e di fatti che hanno apportato nuova luce in un campo oscurissimo ed hanno aperto una via sconfinata a nuove ricerche. Qualunque reazione e qualunque processo chimico nel quale intervengano azioni catalitiche merita oggi perciò d'essere accuratamente studiato perchè si può così portare un contributo, sia esso anche modestissimo, ad un interessante capitolo scientifico.

Fra i processi chimici che avvengono con l'intervento di fenomeni catalitici uno dei più interessanti e che ha trovato anche applicazione nella tecnica è il processo di preparazione del cloro secondo il metodo Deacon. È noto a tutti in che consista questo processo: un miscuglio di acido cloridrico e di aria viene fatto passare attraverso ad un *apparecchio scompositore* contenente della pomice impregnata di un *catalizzatore*, che in generale è un sale di rame anidro e che viene riscaldato a circa 400°. L'acido cloridrico in queste condizioni si scompone, forma acqua con l'ossigeno dell'aria e si mette in libertà del cloro. Il primo brevetto inglese del Deacon data dal 1868, ma già prima di lui o contemporaneamente a lui altri processi erano stati escogitati per poter far reagire l'ossigeno dell'aria con l'idrogeno dell'acido cloridrico in presenza di sostanze catalizzanti. Nel 1845 Oxland propose di preparare il cloro facendo passare il miscuglio di aria ed acido cloridrico gassoso sulla pomice rovente, nel 1846 Jallon propose come catalizzatore la spugna di platino, nel 1871 Weldon propose l'asbesto platinato, e pure nel 1871 il Henderson usò dei mattoni con os-

ido ferrico. Tutti questi metodi fornivano piccolissime quantità i cloro e non potevano quindi avere interesse pratico.

La questione, dicono i trattati [1], fu studiata più efficacemente el 1855 per opera del Vogel che fece intervenire nella reazione n prodotto intermediario e precisamente il cloruro di rame: egli nostrò che si può ottenere del cloro scaldando del cloruro ramico al rosso nascente; si ha la reazione:

$$2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$$

Il cloruro rameoso poi mescolato ad acido cloridrico si riossida all'aria dando un ossicloruro ramico $CuCl_2 . 3CuO . 3H_2O$ che poi in presenza di acido cloridrico acquoso si ritrasforma in cloruro ramico di modo che la reazione finale si può scrivere:

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl + O = 2CuCl_2 + H_2O \quad (^2)$$

Un processo analogo veniva brevettato sei anni dopo da Lauens e più tardi ancora da Tregomain.

Nel 1866 il Mallet si occupò pure dello stesso argomento. Secondo quest'autore l'ossidazione del cloruro rameoso che a temperatura ordinaria avviene lentamente, è invece quasi istantanea a 00-200° in presenza di vapor d'acqua; se poi sulla massa calda i fa scorrere dell'acido cloridrico, dapprima svapora solo acqua ino a che resta del cloruro ramico secco che riscaldato più forenente cede il suo cloro. La scomposizione del cloruro e la sua igenerazione può venire eseguita nello stesso recipiente. Con queto metodo eccellente dal punto di vista teorico, ma che ha il grave nconveniente di essere intermittente si ottenevano da 6 a 7 metri ubi di cloro per 100 kgr. di cloruro rameoso impiegato.

(1) Per la letteratura sul processo Deacon e su quelli analoghi che lo precedettero edi:

Muspratt, Technologische Chemie, II, pag. 571 e seg. (Braunschweig, 1889).

Dammer, Handb. der chem. Technologie, I, p. 436 e seg. (Stuttgart, 1895).

Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I, pag. 431 e seg. (Berlino, 1899).

Moissan, Traité de Chimie minérale, I, pag. 117 (Parigi, 1904).

Sorel, La grande Industrie chimique minérale, pag. 578 e seg. (Parigi, 1904).

(2) Il Vogel veramente ammette che le reazioni avvengano in modo un po' diverso e conducendo agli stessi risultati; il $CuCl_2$ riscaldato darebbe un composto Cu_2Cl_4 pure $Cu_2Cl_2 + CuCl_2$ il quale può assumere ossigeno dando $CuCl_2 . 2CuO$ che poi alla a volta con HCl ridà il $CuCl_2$.

Heusgens [1] trovò poi che i solfati in generale sia a temperatura ordinaria che a temperatura più elevata per azione dell'acido cloridrico secco si trasformano in cloruri ed in acido solforico. Questo succede per i solfati alcalini e alcalino-terrosi anidri al rosso-scuro, per i sali contenenti acqua di cristallizzazione come per il solfato di rame anche a temperatura ordinaria. Il solfato ramico anidro si comporta diversamente dagli altri solfati; esso assorbe a temperatura ordinaria grandi quantità di acido cloridrico secco formando un prodotto d'addizione $CuSO_4 + 2HCl$. Questo composto è assai instabile; all'aria secca cede completamente l'acido cloridrico assunto, mentre scaldato in corrente d'ossigeno o d'aria si scompone in solfato di rame, cloro ed acqua.

Analogo ai processi Vogel e Mallet è il processo Deacon il quale venne successivamente perfezionato dall'inventore in circa venti brevetti dal 1868 al 1876; la ragione per cui questo processo trovò favore nella tecnica sta nel fatto che si utilizza assai vantaggiosamente l'acido cloridrico proveniente dalla fabbricazione del solfato sodico; un inconveniente invece del metodo è che si ottiene del cloro molto diluito.

Il processo Deacon differisce dagli altri che lo precedettero per il fatto che permette un funzionamento continuo; il miscuglio di gas vien fatto passare attraverso un sistema di 24 tubi di ghisa scaldati a 400° disposti in una grande camera di mattoni refrattari (*apparecchio sovraiscaldatore*); da questo apparecchio i gas passano nell'*apparecchio scompositore* che è una camera a parete doppia: fra le due pareti circolano i gas della combustione, nella parte centrale si trovano delle casse di ghisa di cui la prima contiene un dispositivo per la purificazione dei gas, e le altre contengono la massa *scomponente* costituita da mattoni porosi impregnati d'un sale di rame.

All'uscita si ha del cloro, dell'ossigeno, dell'aria, dell'acqua e dell'acido cloridrico non decomposto; il miscuglio gassoso contiene circa il 5-7 % di cloro. I gas raffreddati attraversano un apparecchio di condensazione che trattiene tutto l'acido cloridrico e poi vengono seccati e sottoposti ad opportune purificazioni secondo gli usi a cui sono destinati. Il sale di rame adoperato è o solfato, o

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesell., 9, 1671; 9, 1674; 10, 259.

cloruro; quest'ultimo più opportuno. Infatti il Hasenclever [1] seguendo attentamente il processo Deacon nel suo svolgimento osservò che adoperando il solfato di rame, mentre da principio si ottiene una forte quantità di cloro, dopo un po' di tempo la scomposizione dell'acido cloridrico quasi cessa senza che si possa trovare una perdita sensibile di rame nella massa catalizzante. Analizzata questa si trovò 1,2 % di rame per 8,0 % di SO_3 mentre basta 1,5 di SO_3 per corrispondere alla formola del solfato di rame. Ne segue che l'acido solforico che si libera dal solfato per azione dell'acido cloridrico esercita una azione fortemente nociva, sia dissociandosi per azione del calore in ossigeno e anidride solforosa, la quale poi in presenza di vapor d'acqua e di cloro rigenera l'acido cloridrico e l'acido solforico secondo le equazioni: $H_2SO_4 = SO_2 + O + H_2O$; $SO_2 + 2H_2O + Cl_2 = 2HCl + H_2SO_4$; sia reagendo chimicamente col catalizzatore, sia infine reagendo sul ferro dei recipienti dando solfato ferrico ed anidride solforosa, prodotti che, ciascuno per conto proprio, danneggiano l'andamento del processo.

Oltre al genere di sale adoperato, hanno influenza sul buon andamento del processo e sul buon rendimento altre circostanze che si possono facilmente immaginare:

1° La proporzione del miscuglio di acido cloridrico ed aria.

2° La velocità con cui passano i gas.

3° La temperatura dei gas stessi e della sostanza catalizzante.

Tutte queste influenze furono dapprima studiate dallo stesso Deacon in collaborazione con Hurter e ulteriormente poi da Lunge e Marmier.

Circa l'influenza delle proporzioni del miscuglio si trovò che il miglior rendimento si ha quando l'acido cloridrico si trova presente tra il 15 e il 20 %; circa alla velocità della massa gassosa si constatò quello che del resto era facilmente prevedibile che a parità di altre condizioni, un aumento di velocità fa diminuire il rendimento. Sull'influenza della temperatura i risultati del Deacon sono un po' discordi da quelli di Lunge e Marmier [2].

[1] Berichte d. d. ch. Ges., 9, 1070. Vedi anche Jurisch Muspratt, l. c., pag. 579.
[2] Ch. C. Bl., 1897, I, 724.

Secondo le ricerche di Deacon e Hurter la temperatura più favorevole sarebbe quella di 500°, ma poichè già a 425° il cloruro di rame volatilizza, conviene tenersi alla temperatura di 370°-400°. Lunge e Marmier invece constatarono che è importante di mantenere la temperatura superiore a 440° perchè altrimenti il rendimento diminuisce e che non è opportuno oltrepassare i 460° perchè si hanno notevoli perdite di cloruro di rame; Lunge constatò che la volatilizzazione di questo sale nelle condizioni della tecnica, comincia già a 390°. Assai importante è l'influenza dell'umidità che si manifesta assai nociva; a circa 430° la differenza di rendimento tra gas secco ed umido è del 25 % in meno; con l'elevarsi della temperatura questa differenza si fa meno sensibile.

Per quanto riguarda il meccanismo del processo dal punto di vista teorico, esso fu assai poco studiato e si può dire che ancora l'ipotesi dominante sia quella fatta dal Deacon stesso e dai suoi collaboratori. Le reazioni che dall'epoca di Deacon fino ad oggi si ammetteva avvenissero nella scomposizione dell'acido cloridrico per azione dell'aria e dei sali di rame sono le seguenti:

Se si parte dal solfato di rame secondo M. Hensgen si ha [1]:

$$\begin{aligned} CuSO_4 + 2HCl &= CuCl_2 + H_2SO_4 \\ CuCl_2 + H_2SO_4 + O &= CuSO_4 + H_2O + Cl_2 \end{aligned} \qquad (I)$$

La reazione è completa con l'ossigeno, incompleta con l'aria.

In realtà però giova meglio prendere del cloruro di rame per evitare l'azione nociva dell'acido solforico, ed allora si avrebbe:

$$\begin{aligned} 2CuCl_2 &= Cu_2Cl_2 + Cl_2 \\ Cu_2Cl_2 + O &= CuO \,.\, CuCl_2 \\ Cu_2Cl_2O + 2HCl &= 2CuCl_2 + H_2O \end{aligned} \qquad (II)$$

o più semplicemente [2]:

$$\begin{aligned} 4CuCl_2 + O_2 &= 2Cu_2OCl_2 + 2Cl_2 \\ 2Cu_2OCl_2 + 4HCl &= 4CuCl_2 + H_2O \end{aligned}$$

(1) Ch. C. Bl., 1878, 206.
(2) Ostwald, Grundl. d. anorg. Che., pag. 639.

Non c'è chi non veda che di questi due gruppi di reazioni i quali tutti e due ci rappresenterebbero un processo di catalisi a reazioni intermedie, il primo gruppo come è stato proposto da Hensgen si deve assolutamente escludere. E la ragione principale sta nel fatto che alle temperature a cui si lavora superiori a 400° (e si noti che per il solfato di rame occorre una temperatura di circa 80° superiore a quella che occorre per il cloruro) ed oltre a ciò in presenza di materiale poroso, l'acido solforico almeno in massima parte si deve scomporre dando H_2O , SO_2 ed ossigeno e non può quindi reagire col cloruro secondo l'equazione soprascritta. Inoltre seguendo le equazioni di Hensgen sembrerebbe evidente che usando come catalizzatore il cloruro di rame, la presenza di piccole quantità di acido solforico non dovrebbe nuocere al rendimento, ma anzi dovrebbe favorirlo; invece è noto che anche piccole traccie di acido solforico trascinato dall'acido cloridrico nuocciono moltissimo al rendimento, tanto che si procura nella tecnica di purificare quant'è possibile l'acido cloridrico dall'acido solforico. Quando invece si voglia ammettere esatto il secondo gruppo di equazioni in cui si parte dal cloruro di rame, è forse più logico pensare che nella catalisi per mezzo del solfato il catalizzatore sia ancora il cloruro che si forma per azione di HCl sul $CuSO_4$. Quest'ipotesi però troverebbe una contraddizione nel fatto che Hensgen riscontrava a operazione terminata quasi tutto solfato di rame nella massa porosa, quindi pareva trattarsi di vera e propria catalisi del solfato di rame; in tal caso bisognerebbe allora ammettere che il solfato di rame agisse come tale senza l'intervento di reazioni chimiche.

Un'altra ipotesi sulla funzione del solfato di rame va citata, ipotesi ch'era già stata formulata qualche anno prima di quella di Hensgen, dal Wislicenus [1].

Secondo quest'ipotesi il solfato ramico si rigenera continuamente dopo essersi trasformato per azione dell'acido cloridrico in clorosolfato e poi in solfato acido secondo lo schema di reazioni seguente: bisogna partire dal solfato ramico con una molecola d'acqua al quale secondo Erlenmeyer spetta la formola $Cu\begin{cases}OH\\O.SO_2.OH\end{cases}$

[1] Jahresbericht über die Fortschr. d. Che., 1873, pag. 1012.

Per azione dell'acido cloridrico, questo composto si trasforma nell'altro: $Cu\begin{cases}Cl\\O\,.\,SO_2\,.\,OH\end{cases}$. Questo clorosolfato a più alta temperatura si scompone secondo l'equazione:

$$2\left(Cu\begin{cases}Cl\\O\,.\,SO_2\,.\,OH\end{cases}\right) = \begin{matrix}Cu\,.\,O\,.\,SO_2\,.\,OH\\ |\\ Cu\,.\,O\,.\,SO_2\,.\,OH\end{matrix} + Cl_2$$

Il solfato così ottenuto, per azione dell'ossigeno e dell'acido cloridrico si trasformerebbe in un composto

$$Cu\begin{cases}O\,.\,SO_2OH\\Cl\end{cases}$$

$$Cu\begin{cases}OH\\O\,.\,SO_2\,.\,OH\end{cases}$$

il quale per ulteriore azione dell'acido cloridrico darebbe

$$\begin{matrix}Cu\begin{cases}O\,.\,SO_2\,.\,OH\\Cl\end{cases}\\ Cu\begin{cases}OH\\O\,.\,SO_2\,.\,OH\end{cases}\end{matrix} + HCl = H_2O + Cl_2 + \begin{matrix}CuSO_4H\\ |\\ CuSO_4H\end{matrix}$$

Il solfato così formatosi reagisce di nuovo con ossigeno e acido cloridrico e così via indefinitamente. Quest'ipotesi non spiega certo felicemente l'andamento di un processo di catalisi perchè si partirebbe da un composto e si arriverebbe ad un altro e di più poi presuppone come esistente alle temperature elevate del processo Deacon un solfato di rame con una molecola d'acqua il che certo è da escludersi. Le reazioni di Hensgen e di Vislicenus sono quinde tutti e due suscettibili di critica; invece non si può a priori fare obiezioni a quel ciclo di trasformazioni del cloruro di rame sulle quali il Deacon aveva fondato il suo processo. Le reazioni per cui dal cloruro di rame, si passa al cloruro rameoso, e poi al l'ossicloruro ed infine di nuovo al cloruro, in realtà si avverano

purchè le condizioni sieno favorevoli ed infatti i predecessori del Deacon cui abbiamo fatto cenno in principio, potevano tutti ottenere del cloro scaldando prima il cloruro ramico, ossidando poi il cloruro rameoso formato e ritrasformando in cloruro ramico l'ossicloruro ottenuto, per mezzo dell'acido cloridrico acquoso. Notiamo subito che nel processo Deacon non entra in gioco l'acido cloridrico acquoso ma il gas secco, non solo ma che anzi l'umidità esercita un'influenza nociva: ecco una differenza fondamentale nelle condizioni di esperienza.

Notiamo poi ancora che lo stesso Deacon, pur fondando il suo metodo sul noto ciclo di reazioni, dubita che esse non sieno la sola ed esclusiva causa della produzione di cloro. Da una serie di ricerche eseguite allo scopo di studiare i dettagli del processo, il Deacon deduceva, tra le altre, le seguenti importanti conclusioni [1] sull'azione del solfato di rame:

1° Ad elevata temperatura si forma un po' di cloruro di rame ma la quantità di esso non sta in alcun rapporto definito col cloro ottenuto.

2° La « sfera d'attività » comprende delle molecole che non furono in contatto col sale di rame e quindi la scomposizione dell'acido cloridrico ha luogo in condizioni tali che nessuno dei suoi elementi può entrare in combinazione col sale di rame stesso.

Evidentemente il Deacon intendeva così concludere che le trasformazioni aventi luogo nel suo processo sono dovute ad azione catalitica. Quest'osservazione è rimasta poi isolata e non le si diede l'importanza che forse meritava; si continuò invece a considerare la sola catalisi del cloruro di rame come dovuta al ciclo di reazioni già esposte ed il solfato di rame non fu preso in ulteriore considerazione. Quanto poi al ciclo di reazioni del cloruro di rame, si deve aggiungere ch'esse rappresentano nel processo Deacon semplicemente un'ipotesi e mancano finora di qualunque base sperimentale diretta [2]; e fu appunto con lo scopo d'indagare sperimentalmente la funzione delle sostanze catalizzanti in questo processo che noi intraprendemmo il presente lavoro. Le nostre ricerche furono esclusivamente rivolte alla catalisi con clo-

[1] Berichte d. d. ch. Ges., 5, 589, 1872.
[2] Ostwald, Grundlinien d. anorg. Che., pag. 639.

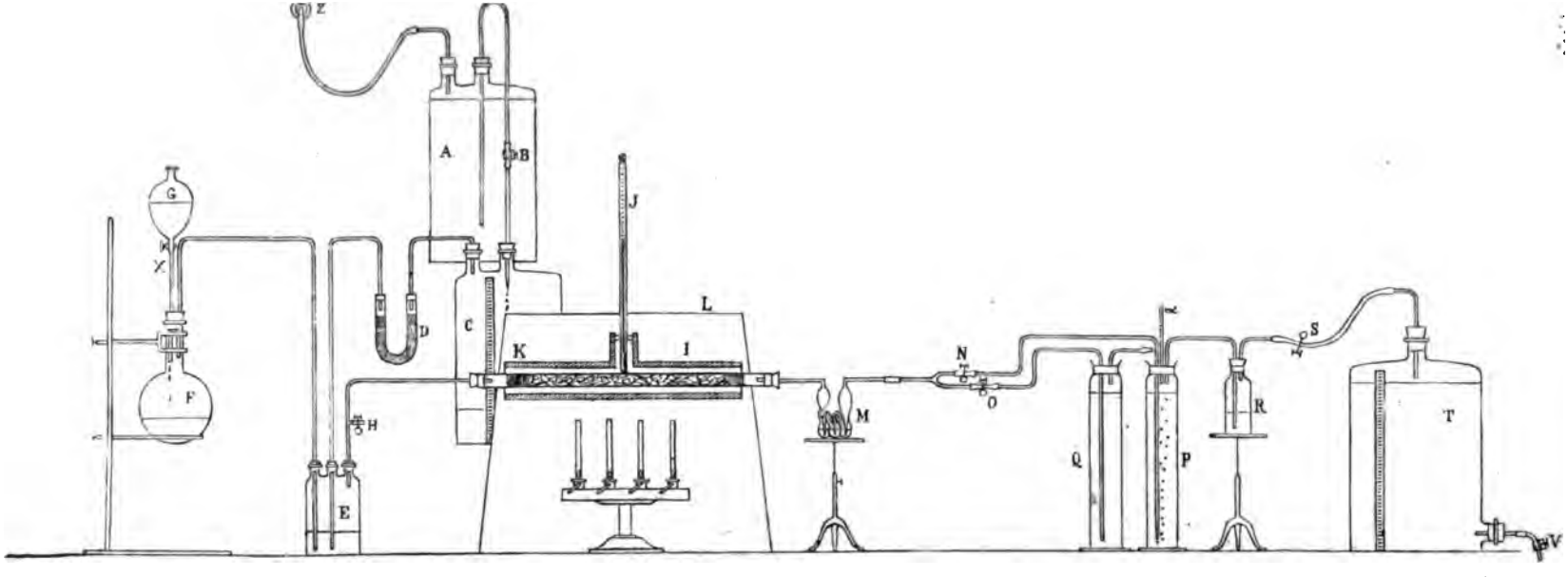
ruro di rame; continueremo eventualmente in seguito le esperienze con altre sostanze.

Quantunque fosse nostro precipuo scopo quello di studiare le eventuali trasformazioni subite dal catalizzatore durante il processo e quantunque ancora tutto quello che riguarda il rendimento e le condizioni più opportune del processo stesso fossero già state studiate ed in modo magistrale specialmente da Lunge e Marmier [1], pure ritenemmo indispensabile di adottare un dispositivo tale che ci permettesse da un lato di seguire analiticamente le trasformazioni eventuali del catalizzatore e dall'altro di attendere anche all'analisi dei gas uscenti dallo scompositore. Diciamo subito che non avendo a nostra disposizione un dispositivo adatto per la misura di temperature superiori a 400°, ci limitammo allo studio delle temperature inferiori ritenendo che trattandosi di esperienze comparative, si poteva giungere del pari allo scopo; nostra cura speciale fu invece quella di semplificare più ch'era possibile l'apparecchio e di ottenere un miscuglio a proporzioni abbastanza costanti di acido cloridrico ed aria. Ecco il dispositivo da noi adottato (vedi figura).

Uno sviluppo regolare di acido cloridrico si ottiene facendo sgocciolare da un imbuto a robinetto G dell'acido solforico concentrato in un pallone della capacità di circa 2 litri F contenente dell'acido cloridrico puro e concentrato; ambedue gli acidi devono naturalmente essere esenti da cloro libero. L'acido cloridrico spostato passa nella bottiglia di Woulf E contenente acido solforico concentrato e nella quale si mescola con la quantità necessaria di aria proveniente dal sistema di bottiglie A e C.

Queste due bottiglie sono di capacità abbastanza grande, circa 11 litri, il che è necessario se si vuol prolungare un'esperienza per parecchie ore; la prima A è tenuta sempre piena d'acqua a mezzo del robinetto Z mentre un sifone ne trascina la quantità voluta (variabile a mezzo di un morsetto a vite B) nella bottiglia C piena d'aria. Dell'aria viene spostata e passando per un tubo a cloruro di calcio D entra in E dove si mescola con l'acido clori-

[1] Loco citato.


Z
A
B
G
X
J
L
D
C
K
I
F
H
E
M
N
O
Q
P
R
S
T
V

drico. L'acido solforico che si trova in E ha due scopi: quello di essiccare i gas e quello di permettere allo sperimentatore di numerare le bolle sia d'aria che di acido cloridrico, per poter in caso regolare la velocità d'efflusso dei due gas a mezzo del robinetto X e del morsetto B. Poichè la scomposizione dell'acido cloridrico avviene secondo l'equazione $2HCl + O = H_2O + Cl_2$ è utile che il rapporto tra l'acido cloridrico e l'ossigeno e quindi l'aria entrante sia in relazione con l'equazione data. Si può facilmente calcolare che adoperando tubi di sezione pressochè eguale e facendo passare lo stesso numero di bolle di HCl e d'aria nello stesso tempo, lo scopo è sufficientemente bene raggiunto. Il miscuglio di gas reso omogeneo per un prolungato sviluppo, durante il quale viene lasciato effluire dall'apertura laterale H è trascinato per mezzo dell'aspiratore T attraverso l'apparecchio scompositore K costituito da un tubo di vetro poco fusibile lungo circa 70 cm. contenente dei cubetti di pomice impregnata di cloruro di rame. Il tubo è circondato per tutta la sua lunghezza da un cilindro di lamiera di ferro I rivestita internamente di grès e che porta a metà della lunghezza un caminetto pure di ferro e grès attraverso il quale può esser fissato un termometro opportuno; il tutto appoggia sopra un piccolo fornello. Una grande camera di cartone d'amianto L ricopre fornello e tubo e contribuisce a ridurre così minime le variazioni di temperatura che si può ottenere una costanza di questa anche nel grado. Al tubo scompositore segue un'apparecchio di Geissler M contenente acido solforico concentrato e che ha lo scopo di trattenere l'acqua formatasi durante il processo la quale altrimenti verrebbe ad ostacolare il passaggio regolare dei gas. Alle bolle di Geissler segue un tubo ad y che ha lo scopo di far passare i gas ora nell'una ora nell'altra delle bottiglie P e Q. La bottiglia P alta circa 30 cm., è chiusa da un tappo di gomma a tre fori; per uno passa il tubo adduttore dei gas che pesca fino al fondo terminando affilato con un'apertura di circa 1 mm., il secondo foro è chiuso da una bacchetta di vetro e dal terzo parte un tubo ad efflusso il quale continua fino al fondo di una bottiglia R la quale poi comunica con l'aspiratore a mezzo del tubo S. La bottiglia Q è invece una semplice bottiglia alta pure circa 30 cm. con tappo a due fori e che serve come una solita bottiglia di lavaggio; questa bottiglia contiene per $^4/_5$ della sua altezza una

soluzione di potassa, la P invece contiene una soluzione titolata fortemente alcalina di anidride arseniosa; nella bevutina R si tiene una soluzione di salda d'amido iodurata avendo cura che l'ioduro adoperato sia esente da iodato. Ecco il modo di sperimentare: chiudendo il morsetto N e mettendolo in comunicazione con l'aspiratore si fanno passare i gas uscenti dallo scompositore attraverso la soluzione alcalina di As_2O_3 dove avvengono le due ben note reazioni

$$As_2O_3 + 2Cl_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HCl$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl = CO_2 + H_2O + 2NaCl$$

In tal modo titolando da un lato l'As_2O_3 rimasto inalterato per mezzo di una soluzione nota di iodio e dall'altro dosando l'acido cloridrico totale si può subito avere il rapporto tra acido cloridrico e cloro passati e quindi il rendimento. Poichè un funzionamento continuato dopo un po' di tempo renderebbe inattiva la soluzione arsenicale, ritenemmo opportuno di arrestare per determinati periodi di tempo l'efflusso nella bottiglia P senza interrompere il regolare sviluppo di gas il che si otteneva chiudendo il morsetto in O, trasportando il tubo di gomma S, chiuso durante il movimento, in U e da ultimo aprendo il morsetto in N. Operando rapidamente si viene ad interrompere il passaggio dei gas per un tempo trascurabile. Con questo sistema di esperienza si raggiungono due scopi e precisamente, conoscendo il volume della soluzione arsenicale e facendo passare i gas per eguali intervalli di tempo nelle due bottiglie, per es. per mezz'ora in P ed un'ora in Q, noi possiamo primo, vedere se è sempre costante il rapporto tra cloro ed acido cloridrico e ciò prelevando per α determinati volumi di liquido, secondo, conoscere in valore assoluto, la quantità di cloro formatasi durante tutta un'esperienza. Infine se l'aspiratore T è graduato e tutto l'apparecchio tiene perfettamente, noi possiamo anche conoscere la percentuale di cloro contenuto nei gas uscenti dallo scompositore.

La salda d'amido iodurata contenuta in R ha lo scopo d'indicare se tutto il cloro e l'acido cloridrico vengono sempre assorbiti dalla soluzione arsenicale. Col nostro dispositivo l'uso delle giun-

ture di gomma esposte al cloro è ridotto al minimo; secondo il consiglio di Fresenius [1] abbiamo fatto bollire in soluzione di luita di potassa e poi lavati abbondantemente tanto i due tapi di gomma del tubo scompositore quanto le giunture M, N ed O allo scopo di liberarli dallo zolfo.

Quantunque l'assieme dell'apparecchio soddisfacesse completamente alle esigenze delle nostre ricerche, pure alcune esperienze preliminari di orientamento riuscirono male; le ricorderemo però lo stesso perchè esse riuscirono molto istruttive e c'indicarono la via da seguire nelle ricerche successive.

Esperienza I: In questa prima esperienza come in tutte le successive si è adoperato come sostanza catalizzante il cloruro di rame e come sostanza porosa la pomice. Questa veniva ridotta in cubetti regolari di circa $^1/_2$ cm poi fatta bollire per alcune ore in acqua regia, indi lavata abbondantemente a caldo e a freddo e poi essiccata in stufa. A parte veniva preparata una soluzione al 50 % di cloruro ramico nella quale si facevano bollire volta per volta i pezzi di pomice per circa due ore; si lasciavano poi nella soluzione per circa una notte e quindi venivano essiccati in stufa ad una temperatura variabile da 100 a 150° o poco più.

La temperatura a cui vien fatto questo essiccamento ha, come vedremo, la massima importanza. Per ciò che riguarda la determinazione del cloro e dell'acido cloridrico (trasformato in cloruro nella soluzione alcalina di As_2O_3), si determinò il primo, come già dicemmo, con soluzione titolata di iodio dosando la quantità di anidride arseniosa trasformata in arsenica e il secondo seguendo il metodo di Volhard titolando cioè il cloruro sodico formatosi nella soluzione arsenicale con soluzioni di $AgNO_3$ e KSCN in presenza di HNO_3; la presenza contemporanea di arsenito ed arseniato sodico non porta alcun inconveniente. La pomice impregnata del sale di rame fu essiccata alla temperatura di 150°. L'esperienza venne eseguita alla temperatura di 250° e fu continuata per ore 5 $^1/_4$; vennero fatti 5 prelevamenti dalla soluzione arsenicale, ciascuno dopo aver fatto passare i gas per 15 minuti attraverso la soluzione stessa. Dalle indicazioni dell'aspiratore si dedusse che i gas effluivano con velocità sufficientemente costante. Per tutti i 5 saggi si usò il me

[1] Fresenius, Traité d'anal. chim. quant., I pag. 401 (1900).

modo seguente: si prelevarono 10 cc. della soluzione arsenicale e si diluirono a 100 cc.; di questi se ne prelevarono 20 cc. per dosare l'acido cloridrico totale, cioè quello passato indecomposto e quello formatosi per azione del cloro su As_2O_3 e 10 cc. per dosare l'As_2O_3 con la soluzione di iodio. Ecco i risultati ottenuti espressi rispettivamente in cc. di soluzione di $AgNO_3$ e di iodio; ogni numero risulta da più determinazioni:

Prelevamenti	I	II	III	IV	V
HCl = cc. sol. $AgNO_3$	0,4	1,0	1,5	1,9	2,6
Cl = cc. sol. iodio	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3

Risulta da questi dati che *tutto l'acido cloridrico* passò indecomposto perchè la soluzione arsenicale non rivela traccia alcuna di ossidazione; nello stesso tempo i valori ottenuti per l'acido cloridrico che sono progressivamente e regolarmente crescenti dimostrano il funzionamento costante dell'apparecchio.

Esperienza II: La pomice impregnata di cloruro di rame fu *essiccata leggermente* in stufa; l'essiccamento fu poi completato nel tubo scompositore in presenza di acido cloridrico. Durata dell'esperienza ore 4, temperatura 255°, i prelevamenti della soluzione arsenicale vennero fatti dopo 10 minuti di efflusso:

Prelevamenti	I	II	III	IV
HCl = cc. sol. $AgNO_3$	0,3	0,7	1,15	1,45
Cl = » iodio	18,2	17,95	17,65	17,40

Come si vede in questa esperienza si ebbe sviluppo di cloro e furono possibili tutti i calcoli riguardanti il rendimento. La soluzione arsenicale conteneva gr. 0,00495 di As_2O_3 in 1 cc.; 1 cc. corrispondeva a cc. 18,6 della soluzione di iodio: quindi 1 cc. soluzione d'iodio conteneva gr. 0,000682 d'iodio. La soluz. di nitrato d'argento conteneva in 1 cc. gr. 0,01637 di $AgNO_3$ (il titolo di queste soluzioni non fu tenuto sempre costante nelle esperienze seguenti). Ecco un esempio del calcolo per il I prelevamento:

Acido cloridrico: 20 cc. della soluz. arsenicale diluita come sopra dicemmo, quindi in realtà 2 cc. della soluz. arsenicale pri-

mitiva corrispondono a cc. 0,3 di soluz. $AgNO_3$ quindi a gr. 0,
$AgNO_3$. La soluzione arsenicale occupava un volume di cc.
quindi per un efflusso di gas durato 10 minuti e per tutta la
luzione arsenicale sarebbero occorsi gr. 0,95764 di $AgNO_3$ e
ora, supponendo la velocità d'efflusso costante, gr. 5,7458 di
corrispondenti a gr. 1,233 di HCl.

Cloro: Per 10 cc. della soluz. arsenicale diluita cioè per
della soluz. primitiva si ebbe una differenza (18,6-18,2) di cc.
di soluz. d'iodio: quindi per tutti i 390 cc. di soluz. arsen
cc. 156,0 di soluz. d'iodio corrispondenti a gr. 0,1064 di iodio
rispondenti a gr. 0,02974 di cloro in 10 minuti; in 1 ora gr 0,1
di cloro:

Calcolando così per tutti i prelevamenti si ottiene

Prelevamenti	I	II	III	IV	Somma
HCl gr.	1,2324	1,6446	1,8485	1,6446	6,3701
Cl gr.	0,1784	0,1115	0,1344	0,1115	0,5358

Il % di HCl scomposto è quindi circa 8,6. Sapendosi poi
nelle 4 ore calcolate effluirono dall'aspiratore litri 3,600 d'ac
si può anche calcolare la quantità di cloro contenuta nei
usconti dallo scompositore:

Ossigeno e azoto dell'aria litri 3,600 a 20° circa	=	litri 3,350 a 0°
Cloro gr. 0,5358 pari a	»	0,169 a 0° e
Acido cloridrico gr. 6,3701 pari a	»	3,910 a 0° e
		7,429

quindi in litri 7,4 circa di gas uscenti dallo scompositore si
vavano cc. 170 di cloro vale a dire il 2,3 % in volume.

Questa esperienza ha dato quindi dei risultati soddisface
siamo ben lungi dai risultati che si ottengono nell'industria
questo si spiega benissimo considerando che la temperatura
circa 200° inferiore a quella che si tiene industrialmente.

Esperienza III: temperatura 300°, durata dell'esperienza o
litri d'acqua efluita dall'aspiratore 11. la pomice venne prepa

come nell'esperienza seconda; i prelevamenti vennero fatti dopo 30 minuti di efflusso:

Prelevamenti	I	II	III	IV
HCl soluz. $AgNO_3$ cc.	1,1	2,2	3,4	5,0
Cl soluz. iodio »	15,5	15,2	14,85	14,50

Calcolando addirittura l'HCl e il Cl totali per un efflusso di 2 ore si ha: HCl = gr. 1,70; Cl = gr. 0,118 cioè si ebbe la scomposizione dei soli 7,1 % dell'acido cloridrico passato.

Quest'esperienza confrontata con la II conferma ancora una volta il fatto che un'eccessiva velocità di efflusso dei gas nuoce al rendimento; pur essendoci tenuti in quest'esperienza 50° più alti che nella II, il fatto della raddoppiata velocità dei gas fece scendere il grado di scomposizione dell'acido cloridrico dal 8,6 % al 7,1 %.

Esperienza IV: quest'esperienza e la successiva ebbero il solo scopo di vedere se messi in condizioni di temperatura un po' migliori, anche col nostro apparecchio si potessero ottenere dei rendimenti, diremo così, industriali.

La temperatura fu 400°, la pomice venne preparata come nelle esperienze II e III, l'efflusso dei gas nella soluzione arsenicale durò 50 minuti durante i quali effluirono dall'aspiratore litri 1,7 d'acqua; si fece un solo prelevamento. Si trovò

Cl = gr. 0,4115

HCl = gr. 1,2257

quindi grado di scomposizione del HCl = 34,5 %.

Esperienza V: Condizioni analoghe alle precedenti, durata d'efflusso: 1 ora; acqua effluita litri 1,1; cloro trovato = gr. 0,401 HCl trovato = gr. 1,423; quindi grado di scomposizione del HCl = 29 %.

Le esperienze soddisfano completamente; in tutte si constatò ad operazione finita che nella pomice era presente ancora e solo cloruro ramico perchè per trattamento con acqua, il composto di rame passava completamente in soluzione e non si avevano intorbidamenti o precipitati dovuti al cloruro rameoso o all'ossicloruro.

Altre esperienze eseguite variando il modo di preparazione della pomice e che non riporto perchè rappresentano insuccessi confermarono poi sempre il fatto che il buon andamento delle cose dipende principalmente dal come viene preparata la pomice col sale di rame; in certe condizioni e specialmente se essicata a lungo e ad alta temperatura essa diventa quasi completamente inattiva.

Su questo punto rivolgemmo la nostra attenzione in modo particolare seguendo due metodi diversi di esperienza:

Ammettendo che le reazioni

$$1)\ 2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$$

$$2)\ Cu_2Cl_2 + O = CuO\,.\,CuCl_2$$

$$3)\ CuO\,.\,CuCl_2 + 2HCl = 2CuCl_2 + H_2O$$

accettate finora a spiegazione del nostro processo, si verifichino in realtà, risulta evidente un fatto: si tratterebbe qui di un processo di catalisi a reazioni intermedie dalle quali risultano prodotti abbastanza stabili nelle condizioni dell'esperienza come il cloruro rameoso e l'ossicloruro di rame e poichè le reazioni dalle quali questi prodotti risultano non sembrano avere altro effetto che quello di ricondurre il ciclo alla sua origine cioè di ripristinare il cloruro ramico, ci sembrò che allo stesso risultato si sarebbe dovuti giungere partendo sia dall'uno che dall'altro dei prodotti intermedi e ponendoci naturalmente nelle stesse condizioni delle esperienze fatte finora; se la velocità di reazione delle diverse trasformazioni è tanto grande da aversi praticamente un incessante sviluppo di cloro quando si parte dal cloruro ramico, allo stesso risultato si dovrebbe arrivare partendo da uno dei prodotti intermedi. Questo ragionamento non vale certo per tutti i casi di catalisi a reazioni intermedie ma può valere in questo caso speciale in cui i prodotti intermedi sono eccezionalmente stabili.

I Metodo d'esperienza: Si prepararono a parte tanto del cloruro rameoso che dell'ossicloruro di rame. Il primo venne precipitato con acqua da una soluzione cloridrica fatta nel solito modo; se ne impastarono poi dei pezzettini di pomice che vennero rapidamente essiccati e poi introdotti nello scompositore. Si fece passare

il solito miscuglio secco di aria e acido cloridrico e si elevò gradatamente la temperatura da 250° fino ad oltre 400°. Non si ebbe neppure traccia di cloro. Esaminati qualitativamente i pezzi di pomice dopo l'esperienza trattandoli con alcool acquoso si trovarono presenti cloruro rameoso e ossicloruro e assenti in modo assoluto il cloruro ramico ciò che del resto doveva necessariamente essere, dato il mancato sviluppo di cloro. In egual modo si operò partendo dall'ossicloruro di rame che venne preparato lasciando a sè a lungo impastato con pezzi di pomice del cloruro ramoso prima a 120° e poi a 250°. Fatta l'esperienza come precedentemente si ebbero gli stessi risultati negativi e le esperienze sia per il cloruro rameoso che per l'ossicloruro vennero ripetute parecchie volte: le conseguenze che se ne ricavano sono evidenti e tali da far dubitare subito della spiegazione data al processo specialmente per il fatto che l'ossicloruro in presenza di HCl *secco* non si trasforma in cloruro.

Il Metodo d'esperienza: In queste esperienze si cercò di mettersi nelle identiche condizioni in cui normalmente lo sviluppo di cloro può avvenire.

La pomice imbevuta di soluzione di $CuCl_2$ venne seccata leggermente a circa 100-110° in stufa, poi introdotta nello scompositore dove si elevò a poco a poco la temperatura fino a 250° facendo passare una corrente di aria secca. Questo allo scopo di portar via tutto il cloro che si poteva avere per scomposizione diretta del cloruro ramico e nello stesso tempo di trasformarlo completamente in ossicloruro secondo la solita reazione

$$2CuCl_2 + O = CuO \,.\, CuCl_2 + Cl_2$$

A reazione finita, quando cioè non si svolse più cloro, si fece passare sulla massa scomposta il miscuglio d'acido cloridrico e aria. L'operazione fu continuata per 4 ore a temperature sempre crescenti e ripetuta poi più volte; mai si ebbe svolgimento di cloro e mai quindi l'ossicloruro accennò a trasformarsi in cloruro per azione dell'acido cloridrico secco.

Per rendere definitivamente sicure queste esperienze non restava che fare delle analisi quantitative ed eccone i risultati:

Esperienza I: Si preparò l'ossicloruro secondo il metodo II (p. 25) cioè *per via secca* e lo si analizzò quantitativamente prima e dopo il passaggio del miscuglio gassoso; per maggior scrupolo si analizzarono anche i gas uscenti dallo scompositore interponendo la soluzione arsenicale mentre nelle precedenti prove qualitative era stata sufficiente la bottiglia contenente la salda d'amido iodurata. L'efflusso attraverso la soluzione arsenicale durò 1 ora; si fece un solo prelevamento. Temperatura 300°. Prima di far passare il miscuglio di HCl e aria, si prelevarono dallo scompositore alcuni pezzetti di pomice per l'analisi. Finita l'esperienza si fece passare molta aria per liberare il meglio possibile la pomice dall'acido cloridrico eventualmente incluso e poi la si analizzò di nuovo.

Dopo 1 ora d'efflusso di gas la soluzione arsenicale mentre rivelava la presenza di gr 1,98 di HCl, non rivelava traccie di ossidazione dovuta a cloro.

La pomice venne pesata in pesafiltri, poi trattata a lieve calore con poco HNO_3 in modo da trasformare l'ossicloruro in cloruro e nitrato di rame, poi lavata, essiccata e ripesata. Un'aliquota della soluzione ottenuta servì a determinare il cloruro volumetricamente col metodo Vohlard, il resto servì a determinare il rame per pesata.

Ecco i risultati:

Ossicloruro Cu_2Cl_2O calcolato	Ossicloruro prima del passaggio dei gas trovato	Ossicloruro dopo il passaggio dei gas trovato
Cu = 59,41 %	Cu = 58,30 %	Cu = 59,21
Cl = 33,12 %	Cl = 34,04 %	Cl = 34,50
O = 7,47 %	O = 7,47 %	O = 7,47
100,00	99,81	101,18

Esperienza II: L'ossicloruro venne preparato per via umida passando attraverso il cloruro rameoso secondo il metodo I (p. 24) e analizzato prima e dopo il passaggio del miscuglio gassoso. Prima del passaggio dei gas si trovò:

Cu = 63,2 %
Cl = 34,0 %

Dopo il passaggio dei gas

$$Cu = 62{,}0\ \%$$
$$Cl = 33{,}5\ \%$$

Si vede subito che predomina nella sostanza così preparata il cloruro rameoso; infatti per Cu_2Cl_2 si calcola

$$Cu = 64{,}21\ \%$$
$$Cl = 35{,}79\ \%$$

Evidentemente però questa non avvenuta trasformazione del Cu_2Cl_2 in Cu_2Cl_2O non nuoce affatto alla interpretazione delle esperienze, anzi serve ad avvalorare i fatti precedenti dimostrando la difficoltà a verificarsi di queste reazioni che finora si ponevano a base del processo Deacon.

Un'ultima esperienza si volle fare a scopo di immediato confronto con le precedenti preparando il cloruro ramico secco per riscaldamento in corrente di HCl; in questo modo anche una parziale trasformazione in ossicloruro riesce impossibile. L'esperienza fu condotta come le prime citate — temperatura 300° — durata d'efflusso dei gas attraverso la soluzione arsenicale 1 ora — si fece un solo prelevamento.

HCl trovato . . . . . = gr. 1,83

Cl » . . . . . = gr. 0,102

Grado di scomposizione del HCl = circa 6 %

Queste ricerche che devono necessariamente venir continuate e completate portano con sufficiente evidenza ad alcune conclusioni.

La mancata produzione di cloro adoperando come catalizzatore il cloruro rameoso o l'ossicloruro, il risultato negativo delle esperienze fatte con sale di rame che diremo alterato cioè trasformato in parte in ossicloruro, il fatto infine che l'ossicloruro non

$$1)\quad \begin{array}{l} 2H + 2Cl = 2HCl \text{ liquido} + 78640 \text{ cal.} \\ 2H + O \;\; = H_2O \quad \text{»} \quad + 68360 \;\text{»} \\ \hline \end{array}$$

Il cloro supera l'ossigeno di 10280 cal.

$$2)\quad \begin{array}{l} 2H + 2Cl = 2HCl \text{ gassoso} + 44000 \text{ cal.} \\ 2H + O \;\; = H_2O \text{ vapore} + 50700 \text{ cal.} \\ \hline \end{array}$$

L'ossigeno supera il cloro di 6700 cal.

In base a questi dati il principio del lavoro massimo fa prevedere, e l'esperienza lo conferma, ch'è impossibile decomporre direttamente con l'ossigeno l'acido cloridrico in soluzione acquosa (equazioni 1); per operare questa decomposizione bisogna invece ricorrere ad altre sostanze fortemente ossigenate e che agiscono in un modo tutto affatto speciale. Quando invece si tratta dello stato gassoso i dati termochimici ci fanno prevedere che la scomposizione dell'acido cloridrico deve avvenire perchè il sistema $2HCl + O$ tende alla formazione di acqua; accentuiamo questa tendenza con l'aiuto di sostanze avide d'acqua e siamo nelle identiche condizioni del processo Deacon.

Ed infine ancora non v'ha chi non veda che la teoria generale della catalisi resta molto più soddisfatta da quest'ipotesi che da quella delle reazioni intermedie che presenta tante incertezze e tanti punti oscuri.

Noi non intendiamo con questo di escludere completamente un'ipotesi e di sostituirne un'altra; abbiamo voluto soltanto segnalare alcuni fatti sperimentali ed alcune considerazioni che ci sembrano avere un certo interesse per il meccanismo del processo Deacon.

La nostra ipotesi manca per ora di una dimostrazione sperimentale diretta e non è facile trovare composti adatti allo scopo; certo uno studio accurato della catalisi con solfato di rame potrà portare la questione avanti di qualche passo. Noi continueremo le nostre ricerche e speriamo tra breve di poter dare qualche risultato definitivo.

Padova, Istituto di chimica generale della R. Università, agosto 1904.

Sui composti solfocianici del palladio.

Nota di ITALO BELLUCCI.

(*Giunta il 19 Ottobre 1904*).

Per la limitatissima stabilità dei composti di tipo tetravalente, palladio si discosta notevolmente dal suo omologo, il platino. Ben ochi sono infatti, a confronto del platino, i composti fin qui coosciuti sia semplici che complessi, del palladio tetravalente. Così, nentre per il platino tetravalente sono stati caratterizzati tutti i omposti alogenati semplici ($PtCl^4$, $PtBr^4$, PtI^4) e complessi ($PtCl^6X^2$, $PtBr^6X^2$, PtI^6X^2) non si conoscono tra i composti corrispondenti lel palladio altro che alcuni cloropalladati $PdCl^6X^2$ (il biossido di alladio trattato con acido cloridrico svolge cloro). Parimenti i omposti ammoniacali del palladio, sia riferibili al palladoammonio che al palladodiammonio, appartengono quasi tutti al tipo PdX^2, i differenza di quello che avviene per il platino di cui sono ben numerosi i composti ammoniacali riferibili al tipo PtX^4.

Inoltre se per il platino non si hanno cianuri, ossalati e nitriti complessi puri di tipo tetravalente, i relativi composti di tipo bivalente hanno una marcata tendenza a sommare una molecola di alogeno per addivenire a complessi misti del platino tetravalente:

$$Pt(CN)^4X^2 \longrightarrow Pt^{(CN)^4}_{Al^2}X^2$$

$$Pt(C^2O^4)^2X^2 \longrightarrow Pt^{(C^2O^4)^2}_{Al^2}X^2$$

$$Pt(NO^2)^4X^2 \longrightarrow Pt^{(NO^2)^4}_{Al^2}X^2$$

oprietà addittiva che non è stata finora riscontrata nei palladoanuri, palladoossalati e palladonitriti, per quanto anche per il alladio si conoscano sali complessi ad anione misto, appartenenti però sempre al tipo bivalente (così ad es.: il sale $Pd^{(NO^2)^2}_{Cl^2}K^2$

descritto da Vèzes [1] ed il sale $Pd\begin{pmatrix}(C^2O^4)\\(NO^2)^2\end{pmatrix}K^2$ descritto da Rosenheim ed Itzig) [2].

Tra i composti complessi puri derivati dal platino tetravalente, oltre gli alogenoplatinati su menzionati, trovansi anche i platisolfocianati $Pt(SCN)^6X^2$, sali splendidi, di notevole stabilità, scoperti da Buckton [3] fin dal 1854.

Pochissimo o nulla si conosce al contrario circa i solfocianuri del palladio, sia semplici che complessi.

Si presentava di un certo interesse quindi l'esperimentare se il gruppo (SCN)', che dà generalmente complessi più stabili di quelli che gli alogeni, fosse capace di formare anche per il palladio, come li forma per il platino, solfocianuri complessi di tipo tetravalente $Pd(SCN)^6X^2$, per potere così affermare con qualche nuovo composto la tendenza tanto limitata del palladio a funzionare da elemento tetravalente.

Io ho eseguito in proposito delle ricerche con le quali ho potuto caratterizzare anche per il palladio bivalente composti perfettamente paragonabili ai platosolfocianati $Pt(SCN)^4X^2$. Sono giunto poi con tali ricerche alla conclusione che, a differenza del platino, non esistono, o sono instabilissimi, nemmeno i composti solfocianici riferibili al palladio tetravalente. Tutte le varie maniere infatti da me sperimentate per ottenere i palladisolfocianati, maniere che succintamente verranno esposte più oltre in questa Nota, mi hanno sempre condotto alla formazione dei palladosolfocianati.

Espongo nella presente Nota i risultati di queste mie ricerche.

PARTE STORICA.

Nell'anno 1867 Croft [4] in una Memoria sui composti del palladio, dopo di avere parlato di alcuni composti palladoammonici (tra cui il solfocianuro $[Pd(NH^3)^2(SCN)^2]$), accenna ad un solfocianuro di palladio e di potassio. Egli descrive con brevissimi cenni

(1) Compt. Rend., *115*, 111.
(2) Zeitschr. anorg. Chemie, *23*, 28.
(3) Annalen der Pharmacie, *92*, 285.
(4) Chemical News, *16*, 53.

questo sale e conclude col dire che dalle poche analisi che egli potè fare su esso, sembra che la composizione di questo sale sia identica a quella del corrispondente composto del platino; non riporta però in proposito analisi, nè dà alcuna formola.

Nell'anno 1875 S. Kern [1] in una breve Nota di indole analitica avverte che in presenza di solfocianuri i sali palladosi (cloruro, nitrato) non dànno la reazione caratteristica dello joduro palladoso per la possibile formazione secondo l'Autore di un solfocianuro di palladio solubile.

Sono queste le uniche notizie che si riscontrano nella letteratura chimica intorno ai solfocianuri del palladio.

PARTE SPERIMENTALE.

I. *Solfocianuri del palladio bivalente.*

Solfocianuro palladoso $Pd(SCN)^2$. — Si ottiene nel miglior modo aggiungendo a temperatura ordinaria ad una soluzione di cloropalladito potassico una soluzione di solfocianuro potassico, nei rapporti di una molecola del primo sale per due del secondo. La soluzione del cloropalladito giunge talora a decolorarsi completamente e si ottiene precipitato il solfocianuro come sostanza amorfa, in fiocchi rosso-marrone, che può meglio farsi deporre su bagnomaria.

I.	Sost.	gr. 0,3722,	gr. 0,1762	Pd
II.	»	» 0,4119,	» 0,1956	»
III.	»	» 0,3303,	» 0,6981	SO^4Ba
IV.	»	» 0,2866,	» 0.6066	»

	Trovato				Calcolato
	I	II	III	IV	per $Pd(SCN)^2$
Pd	47,38	47,50	—	—	47,71
S	—	—	29,07	29,11	28,86

Il solfocianuro palladoso si scioglie con grande facilità, specialmente se ancora umido in una soluzione di solfocianuro potas-

[1] Chemical News, 32, 242.

sico, comunicando alla soluzione un colore rosso sangue intenso e fornendo il:

Palladosolfocianuro potassico $Pd(SCN)^4K^2$ che però si ottiene nel miglior modo, agendo su una soluzione di cloropalladito potassico con una di solfocianuro potassico, nel rapporto di una molecola del primo per quattro dell'ultimo. La reazione si effettua anche a temp. ordinaria; la soluzione assume il colore rosso intenso caratteristico di questi composti solfocianici.

Si porta a secco su b. m., si esaurisce il residuo con alcool etilico che lascia indisciolto il cloruro potassico; si evapora nuovamente a secco la soluzione alcoolica del palladosolfocianuro e si fa poi ricristallizzare quest'ultimo dall'acqua. Si ottiene così in bei cristalli di un rosso rubino, i quali col calore prima fondono e poi si decompongono.

I.	Sost.	gr. 0,4982,	gr. 0,3366	Pd	+ SO^4K^2,	gr. 0,1440	Pd
II.	»	» 0,3180,	» 0,2150	»	, »	0,0798	»
III.	»	» 0,4694,	» 0,3183	»	, »	0,1986	SO^4K^2
IV.	»	» 0,2100,	» 0;4730	SO^4Ba			

	Trovato				Calcolato
	I	II	III	IV	per $Pd(SCN)^4K^2$
Pd + SO^4K^2	67,57	67,64	67,81	—	67,28
Pd	24,88	25,10	—	—	25,44
K	—	—	19,00	—	18,79
S	—	—	—	30,99	30,79

Il palladosolfocianuro potassico $Pd(SCN)^4K^2$, così ottenuto, corrisponde perfettamente al platosolfocianuro potassico $Pt(SCN)^4K^2$ che si ha, come è noto, facilmente ed in modo identico per azione del solfocianuro potassico sul cloroplatinito potassico. La soluzione del palladosolfocianuro di potassio trattata con acidi forti (HCl, HNO^3) lascia precipitare abbondantemente il solfocianuro palladoso e giunge anche a decolorarsi completamente.

Il palladosolfocianuro di potassio è da riguardarsi, a simiglianza del platosolfocianuro, come un vero sale complesso. Questo appare anzitutto dai valori che si ricavan per Δ ($= \mu_{1024} - \mu_{32}$) dalle determinazioni di conducibilità elettrica delle soluzioni diluite di

esti due rodanati. Ho perciò determinato la conducibilità equi-
lente tanto di una soluzione di $Pd(SCN)^4K^2$ che di $Pt(SCN)^4K^2$
partire dalla diluizione v = 32 litri a giungere a quella v = 1024
ri. I valori μ delle conducibilità trovansi qui sotto espressi
mp. del termostato = 25° C.):

	$^1/_2$ $Pd(SCN)^4K^2$	$^1/_2$ $Pt(SCN)^4K^2$
v	μ	μ
32	106,7	96,8
64	110.1	100,9
128	114,4	104,9
256	118,6	108,8
512	122,4	111,4
1024	126,3	114,9
	$\Delta = 19,6$ $\mu_\infty = 131,3$;	$\Delta = 18,1$ $\mu_\infty = 119,9$

A lato dei valori di Δ trovansi calcolati i valori limiti di con-
lucibilità μ_∞ dedotti per le soluzioni di questi due rodanati com-
plessi dai valori μ_{1024}, secondo le indicazioni date da Bredig (1).
Detraendo dai due valori di μ_∞ la velocità di migrazione del ione
K (= 70,6), si deducono le seguenti velocità di migrazione per i
lue anioni:

$$[Pd(SCN)^4]'' = (131,3 - 70,6) = 60,7$$
$$[Pt(SCN)^4]'' = (119,9 - 70,6) = 49,3$$

ilori che non si discostano molto da quello (= 53,4) trovato da
'alden (2) per l'anione $[Pt(SCN)^6]''$.

La natura complessa del palladosolfocianuro di potassio ci
ene del resto dimostrata dalla facoltà che ha esso di dare net-
nente doppi scambi con le soluzioni di metalli pesanti. È in
e modo che ho preparato il:

Palladosolfocianuro d'argento $Pd(SCN)^4Ag^2$, sale amorfo, in-
ubile, color carnicino, che si ottiene aggiungendo ad una solu-
ne acquosa di palladosolfocianuro potassico una soluzione di
rato d'argento. La soluzione del sale potassico si decolora così

(1) Zeitschr. physik. Chemie, *13*, 198, 1894.
(2) Zeitschr. anorg. Chemie, *23*, 375.

completamente, specie se si fa raggrumare il precipitato in seno al liquido su bagno maria.

I. Sost. gr. 0,3692, gr. 0,2127 $Pd + Ag^2$, 0,1930 ClAg.
II. » » 0,4115, » 0,2378 » » 0,2149 »
III. » » 0,2026, » 0,3472 SO^4Ba.

	Trovato I	Trovato II	Trovato III	Calcolato per $Pd(SCN)^4Ag^2$
$Pd + Ag^2$	57,61	57,80	—	58,06
Ag	39,34	39,31	—	38,94
S	—	—	23,57	23,13

Palladosolfocianuro di bario $Pd(SCN)^4Ba$. — Si preparò dal sale potassico messo in reazione con la quantità calcolata di cloruro di bario. È un sale solubilissimo in acqua e che si ottiene in massa solida cristallina, con le norme seguite per la preparazione del sale potassico.

I. Sost. gr. 0,4718, gr. 0,1087 Pd.
II. » » 0,4415, » 0,0998 »
III. » » 0,3421, » 0,1698 $BaSO^4$.
IV. » » 0,1996, » 0,3966 »

	Trovato I	Trovato II	Trovato III	Trovato IV	Calcolato per $Pd(SCN)^4Ba$
Pd	23,03	22,60	—	—	22,28
Ba	—	—	29,18	—	28,88
S	—	—	—	27,33	26,94

Acido palladosolfocianidrico $Pd(SCN)^4H^2$. — Si tentò di prepararlo sciogliendo il solfocianuro palladoso in acido solfocianico [1], fino a rifiuto. La soluzione però concentrata su b. m. od anche a temperatura ordinaria nel vuoto secco, giunta ad una certa concentrazione si decompone precipitando nuovamente il solfocianuro palladoso. Egualmente si comporta la soluzione dell'acido libe-

[1] La soluzione acquosa di questo acido venne agevolmente preparata per azione di acido solfidrico sul solfocianuro mercurico, con le norme indicate in proposito da Rosenheim e Cohn (Zeitschr. anorg. Chemie, 27, 288).

ato da una soluzione a titolo noto di palladosolfocianuro di bario on quantità calcolata di acido solforico. Questa decomponibilità ell'acido palladosolfocianidrico concorda con quella dell'acido pla-osolfocianidrico che non è stato neppur esso potuto isolare.

II. *Solfocianuri del palladio tetravalente.*

Espongo qui brevemente i tentativi eseguiti per ottenere i pal-ladisolfocianati $Pd(SCN)^6X^2$.

I. Il punto di partenza più conveniente per ottenere questi sali, a simiglianza dei platisolfocianati, sembrerebbe essere il clo-ropalladato potassico, senonchè questo sale non vi si presta per la nota dissociazione cui va soggetto in soluzione acquosa ed il con-seguente passaggio a cloropalladito.

Si pose tuttavia in reazione una quantità nota di cloropalla-dato potassico (una mol.) con una quantità di solfocianuro potassico, poco superiore alla teorica (6 mol.), raffreddando con ghiaccio e man-tenendo le soluzioni il più possibilmente concentrate. La reazione avviene a freddo; l'acqua assume subito un bel colore rosso, ed agi-tando il cloropalladato scomparisce completamente. Dalla soluzione cominciano già a temperatura ordinaria a svolgersi forti odori di prodotti solfocianici: se ne separa solfocianuro palladoso in quan-tità sempre crescente ed infine dal liquido concentrato nel vuoto secco cristallizza, con pessimo rendimento, il palladosolfocianuro $Pd(SCN)^4K^2$.

La reazione tra il cloropalladato ed il solfocianuro potassico on si effettua in ambiente alcoolico. Non è quindi possibile dal loropalladato giungere ai palladisolfocianati.

II. Altra via da seguirsi era di sciogliere il biossido di pal-adio o meglio un idrato di biossido di palladio in acido solfocia-ico in presenza di solfocianuro potassico. Ben poche notizie e nes-un dato sicuro si hanno però circa gli idrati di biossido di pal-adio, intorno ai quali è necessario che mi soffermi brevemente.

Esistono intorno agli idrati di PdO^2 vaghe indicazioni di Ber-elius (1), di Fischer (2), di Woehler (3) e di Mailfert (4) i quali ot-

(1) Ann. de chim. et phys., [2] *40*, 81 (1829).
(2) Pogg. Ann., *74*, 123 (1844).
(3) Ann. Chem. Pharm., *146*, 263, 375 (1868).
(4) Compt. Rend., *94*, 860, 1186 (1882),

tennero, con metodi molto differenti, degli idrati di PdO^2 dei quali non dettero però analisi, nè tanto meno formole, limitandosi a caratterizzarli dal solo fatto che con acido cloridrico svolgevano cloro.

Io ho sciolto a temperatura ordinaria una certa quantità di cloropalladato potassico in una soluzione al 10 % di idrato potassico. Agitando il cloropalladato passa completamente in soluzione e si finisce così con l'avere un liquido colorito in giallo-rossastro più o meno carico, un poco opalescente.

Da questa soluzione filtrata, raffreddando con ghiaccio, per neutralizzazione con acido acetico diluito ho ottenuto un precipitato fioccoso, color ruggine, simile all'idrato ferrico. Questa sostanza, ben lavata per decantazione con acqua a temperatura ordinaria, venne raccolta su filtro, e fu determinato in essa allo stato umido il grado di ossidazione del palladio, dosandovi, in una quantità qualsiasi, l'ossigeno attivo clorometricamente, e pure nella stessa porzione il palladio

Si richiesero cmc. 33,15 di una soluzione di $Na^2S^2O^3$ (di cui ogni cmc. corrispondeva a gr. 0,01236 di J), cioè gr. 0,40990 J, gr. 0,02585 O per gr. 0,1784 di palladio.

L'ossigeno combinato, allo stato di ossidulo, a questa quantità trovata di palladio, si calcola a gr. 0,02693. La sostanza analizzata conteneva adunque:

Pd	gr. 0,1784	77,16 %
O	» 0,0528	22,84 »

$$Pd : O = 1 : 1,97$$

ciò che dimostra che il palladio esiste in questo composto allo stato di biossido [1].

Ancora umido questo idrato di biossido si scioglie facilmente in una soluzione (al 10 % circa) di acido solfocianico. Dalla soluzione limpida cui fu aggiunto un po' di solfocianuro potassico, si svolgevano però anche a temperatura ordinaria odori di prodotti solfocianici. La soluzione stessa abbandonata nel vuoto su potassa si intorbidò; dall'ultimo filtrato cristallizzò il sale $Pd(SCN)^4K^2$.

[1] Circa il grado di idratazione che conserva questo biossido, essicato in diverse condizioni, mi occuperò in una prossima Nota nella quale riferirò intorno a ricerche che tuttora sto compiendo sulla costituzione dei palladati.

III. Rimaneva da eseguire ancora un altro tentativo Agendo [1] n bromo in quantità calcolata sulla soluzione raffreddata del atosolfocianuro potassico, $Pt(SCN)^4K^2$, questo viene trasformato platisolfocianato $Pt(SCN)^6K^2$:

$$2Pt(SCN)^4K^2 + Br^2 = Pt(SCN)^6K^2 + Pt(SCN)^2 + 2BrK$$

ale a dire si passa dalla serie platinosa alla platinica.

In eguali condizioni io ho fatto agire in quantità calcolata il romo su una soluzione concentrata di palladosolfocianuro potassico. A temperatura ordinaria non avviene alcuna alterazione nella oluzione di questo sale ed essa si mantiene limpida. Abbandonata el vuoto secco si decompone in parte: precipita solfocianuro paladoso e r cristallizza poi il palladosolfocianuro. Evaporata col calore, giunta ad una certa concentrazione, il rodanosale si scompone completamente con precipitazione di solfocianuro palladoso.

Il palladosolfocianuro di potassio si discosta perciò notevolmente a questo riguardo dal comportamento del platosolfocianuro.

III. *Sulla stabilità dei palladosolfocianuri.*

Con la nessuna stabilità dei palladisolfocianati si riafferma la grande generale tendenza del palladio alle forme bivalenti e rimangono sempre i platisolfocianati $Pt(SCN)^6X'_2$ a rappresentare gli unici rodanosali di tipo puro che si conoscano finora per i metalli tetravalenti ed anche di valenza superiore, per i quali ultimi (Ti^{IV}, Vd^{IV}, Mo^{V}, W^{V}, Ur^{VI}) non sono noti nelle forme miti di combinazione, altro che ossirodanati.

I palladosolfocianati $Pd(SCN)^4X'_2$ da me descritti appartengono, come i platosolfocianati al tipo $(AX^4)M^2$ che è il più frequente fra i vari tipi fin qui noti $[(AX^3)M$; $(AX^4)M^2$; $(AX^6)M^4]$ rodanosali derivati dai metalli bivalenti. Essi trovano perfetto scontro oltre che nei platosolfocianati anche in alcuni solfocianuri dell'altro metallo omologo, vale a dire del nichel.

I solfocianuri del nichel, scoperti qualche anno fa da Rosenheim Cohn [2]. secondo le ricerche di questi AA., volendo conservare

(1) Gazz. chim. ital., *30* (2), 5 (1901).
(2) Zeitschr. anorg. Chem., 27, 292 (1901).

la distinzione fra sali doppi e sali complessi, vanno però nettamente ascritti alla classe dei sali doppi ($Ni(SCN)^2$, $2SCNK$), a differenza di quelli del platino e del palladio I nichelosolfocianuri sono infatti scissi dall'acqua, non possono ottenersi cristallizzati che dall'alcool, tanto allo stato solido che in soluzione mostrano il colore dello ione nichelio e le ricerche fatte da Rosenheim e Cohn (loc. cit.) provano che il nichel trovasi nelle soluzioni alcooliche dei nichelosolfocianuri allo stato di catione. I palladosolfocianuri invece, come si è visto, possono dare nettamente doppi scambi, in soluzione acquosa anche diluitissima conservano il loro carattere complesso ($\Delta = 19,6$), però gli acidi concentrati già a freddo li scompongono con separazione di solfocianuro palladoso. I platosolfocianuri hanno infine carattere complesso anche più marcato dei palladosolfocianuri, non essendo scomposti dagli acidi concentrati che con l'azione insistente del calore.

Vale a dire si ha, come è noto, che nella serie Ni, Pd, Pt aumenta dal nichelio al platino la facoltà di formare anioni complessi sempre più stabili. Questa gradazione di stabilità la riscontriamo infatti del tutto simile anche per i composti complessi che questi tre metalli formano col cianogeno. Sebbene tanto i plato- che i pallado- e nichelocianuri abbiano tutti il carattere di sali complessi (dappoichè anche gli ultimi hanno facoltà di fare doppi scambi) troviamo che mentre i nichelocianuri $Ni(CN)^4X^2$, sono demoliti molto facilmente dagli acidi con precipitazione di cianuro di nichel, i palladocianuri lo sono soltanto con maggiore difficoltà, ed i platocianuri offrono invece una stabilità davvero sorprendente di fronte agli acidi, tanto che può benissimo isolarsene l'acido platocianidrico.

Se da un lato, come ora abbiamo fatto, appare opportuno questo paragonare la stabilità dei rodanosali del palladio con quella dei corrispondenti sali degli omologhi platino e nichelio, non offre certo minore interesse il porre anche in relazione i palladosolfocianati con altri palladiti, sempre dal punto di vista della maggiore o minore stabilità che offrono i vari complessi salini. Io ho preparato a tal uopo, come i più caratteristici fra quelli finora noti, i palladiti:

$PdCl^4K^2$, $PdBr^4K^2$, $Pd(CN)^4K^2, 3H^2O$, $Pd(NO^2)^4K^2$

he possono ottenersi splendidamente cristallizzati ed allo di grande purezza, come le analisi eseguite su ognuno di ıe ne hanno assicurato.

vari anioni

$[PdCl^4]''$, $[PdBr^4]''$, $[Pd(CN)^4]''$, $[Pd(NO^2)^4]''$

a grandi diluizioni acquose conservano tutti il carattere esso, come lo conserva, per quanto abbiamo visto, l'anione $CN)^4]''$? Se a priori poteva rispondersi affermativamente per ne del palladocianuro, dato il comportamento quasi generale anosali, la risposta non era del tutto sicura nel caso dei e bromopalladiti, nè dei palladonitriti. Le determinazioni di cibilità elettriche equivalenti che io ho eseguite in proposito soluzioni diluite di questi sali ed i conseguenti valori che ricavano per Δ, recano in proposito una conclusione deci- Riporto qui sotto i valori ottenuti in queste determinazioni, do da ultimo in raffronto anche i valori riferibili al palla- ocianuro.

(Temperatura del termostato = 25° C.)

$^1/_2[PdCl^4]K^2$	$^1/_2[PdBr^4]K^2$	$^1/_2[Pd(CN)^4]K^2$	$^1/_2[Pd(NO^2)^4]K^2$	$^1/_2[Pd(SCN)^4]K^2$
μ	μ	μ	μ	μ
112,4	116,4	113,1	113,2	106,7
119,8	119,5	117,7	117,8	110,1
127,8	123,2	121 1	121,1	114,4
136,6	128,8	125,3	126,0	118,6
152,1	136,6	130,7	127,6	122,4
177,7	147,7	134,0	130,9	126,3
65,3	31,3	20,9	17,7	19,6

ai valori di Δ si deduce che mentre il cloro ed il bromo- ito non mantengono a grandi diluizioni acquose il carattere i sali complessi, vale a dire gli anioni $[PtCl^4]''$ e $[PtBr^4]''$ onservano integra la stabilità del loro complesso, il palla- ito ed il palladocianuro seguono al contrario la nota regola wald e Walden e si comportano, a somiglianza dei palla-

dosolfocianuri, anche a grandi diluizioni acquose, come sali normalmente dissociati di acidi bibasici. Anche nel caso dei palladiti i radicali Cl , Br , CN , SCN , NO^2 non hanno adunque tutti la stessa tendenza a formare anioni complessi egualmente stabili. Ciò concorda del resto con quanto si conosce finora, dappoichè sappiamo che per uno stesso metallo nel maggior numero dei casi i composti cianici si accostano di più al tipo complesso di quello che i composti alogenati ed anche rodanati, i quali si avvicinano generalmente al tipo dei sali doppi e sono questi ultimi, il più delle volte, a differenza dei primi, dissociati e decomposti dall'acqua. Dalle ricerche di Walden (1) noi sappiamo tuttavia che nel caso del platino, il cloroplatinato $PtCl^6K^2$ conserva anche a grandi diluizioni acquose il carattere di vero sale complesso ($\Delta = 19,9$), a simiglianza del platisolfocianato $Pt(SCN)^6K^2$ ($\Delta = 17,2$); il quale fatto discosta notevolmente nel loro comportamento i clorosali del palladio da quelli del platino.

La tendenza a formare ioni complessi stabili, generalmente più marcata nel caso dei radicali acidi più deboli, appare infatti anche nel caso dei palladiti maggiore per i gruppi (CN), (SCN), (NO^2), in confronto della minore stabilità posseduta dai complessi in cui entrano i fortissimi radicali acidi Cl e Br. Si conoscono numerose ricerche, eseguite con criteri di indagine differenti, nell'intento anche di disporre e di classificare, secondo la facoltà minore o maggiore che presentano nel formare complessi stabili, specialmente i cinque radicali Cl , Br , I , CN , SCN. Basti qui il ricordare i lavori importanti di Bersch (2), di Paul e Kroenig (3), di Helwigg (4), di Grossmann (5), e la interessantissima teoria di Abegg e Bodländer (6) fondata appunto sulle relazioni che corrono fra solubilità, elettroaffinità e capacità a formare complessi. Dalle quali ricerche, sebbene esse non concordino sempre perfettamente, risulta la facoltà che ha il radicale (SCN), quantunque minore di quella del (CN), quasi sempre però superiore a quella degli alogenioni Cl, Br e I, nel formare complessi stabili.

(1) Zeitschr. physik. Chemie, *2*, 76; Zeitschr. anorg. Chemie, *23*, 375.
(2) Zeitschr. physik. Chemie, *8*, 383.
(3) Zeitschr. physik. Chemie, *21*, 414.
(4) Zeitschr. anorg. Chemie, *25*, 158.
(5) Zeitschr. anorg. Chemie, *37*, 411.
(6) Zeitschr. anorg. Chemie, *20*, 453.

Senza addentrarci più oltre in tali raffronti basti qui il notare che i palladosolfocianuri da me studiati non offrono perciò anomalie, se vengono a disporsi, per rapporto alla loro stabilità, fra nichelo ed i platosolfocianuri, e se presentano un grado di complessità superiore a quello dei cloro e bromopalladiti.

R. Istituto chimico — Roma.

Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente.

Studio dei non elettroliti in soluzione.

Nota di I. ZOPPELLARI.

(*Giunta il 22 settembre 1904*).

Sono stati eseguiti sin qui diversi lavori sul potere rifrangente degli elettroliti in soluzione nell'acqua allo scopo principalmente di indagare se questa proprietà fisica stia e in qual modo in relazione colla teoria della dissociazione elettrolitica; ma non conosco nessuno studio sistematico sul potere rifrangente dei non elettroliti in soluzione. Ora una simile ricerca mi è sembrata di qualche importanza non solo in sè per i tanti problemi che ad essa si connettono, ma anche in riguardo all'altra questione, quella del potere rifrangente degli elettroliti.

Come è noto dai lavori di Menschutkin e G. Carrara i solventi hanno rispetto agli elettroliti un potere dissociante assai diverso. Difatti mentre questo potere è massimo per l'acqua, l'alcool metilico, l'acetone, è all'incontro piccolissimo per gli alcoli superiori, per gl'idrocarburi, per l'etere ecc. Se la dissociazione influisce sopra il potere rifrangente è naturale il pensare che le variazioni nel caso degli elettroliti sciolti in solventi diversi si manifesteranno nell'ordine dissociante dei solventi stessi, mentre invece i solventi non avranno alcuna influenza sopra il potere rifrangente di quelle sostanze che non sono elettroliti, per le quali la teoria della dissociazione non può essere invocata.

Ma se la dissociazione elettrolitica non ha nulla che fare in questi casi, si potrebbe invece pensare che nelle soluzioni dei non

elettroliti esistessero degli aggregati molecolari i quali a somiglianza di ciò che avviene per i veri polimeri, avessero una rifrazione maggiore della sostanza con molecola semplice e fossero quindi causa di piccole variazioni nel potere rifrangente col variare della concentrazione delle soluzioni. Ho perciò creduto opportuno di mettere in relazione le mie esperienze a quelle già eseguite da altri osservatori sul punto di congelamento delle soluzioni.

Uno studio esteso sul comportamento ottico dei non elettroliti sciolti in solventi neutri mi è sembrato poi di molta utilità anche da un altro punto di vista cioè dal punto di vista stechiometrico; spesso il potere rifrangente di una sostanza organica si deduce dallo studio delle sue soluzioni; importa di vedere quale errore si può fare in simili determinazioni, se cioè si tratta di un errore tale da rendere illusorie le considerazioni stechiometriche. Le misure che vengono riferite in questa Nota erano state da me eseguite sino dall'anno 1898 e per ragioni indipendenti dalla mia volontà ne fu ritardata la pubblicazione. Nel frattempo un solo lavoro è stato fatto nell'indirizzo che io mi era proposto, quello di M. Rudolphi sull'idrato di cloralio in soluzione nell'acqua, nell'alcool etilico e nel toluolo [1].

Il Rudolphi trovò che il cloralio idrato nelle soluzioni in toluolo presenta valori molto differenti da quelli che si ricavano dalle soluzioni in acqua e in alcool e da quello che ha allo stato liquido. Ma forse la scelta dell'idrato di cloralio non fu molto felice.

Il metodo seguito nelle determinazioni è quello delle minime deviazioni prismatiche, gli indici si riferiscono soltanto alla riga D del sodio, i pesi specifici all'acqua a 4° e le relative pesate sono ridotte al vuoto.

Le sostanze studiate furono le seguenti:

Naftalina ($C_{10}H_8$). — Era di quella del commercio ed era stata

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie, XXXVII, pag. 426, anno 1901.

rificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool e poi sublimata. nde a 80° in un liquido perfettamente incoloro.

. Il potere rifrangente della naftalina è stato determinato dal ofessore Nasini [1] e da O. Bernheimer; per la riga D hanno avuto $\mu = 1{,}58232$ e per il peso specifico 0,96208, da cui si calcolano i guenti valori.

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 77\,47 \qquad P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 44{,}42$$

Timolo $C_{10}H_{13}OH$. — Proveniva dalla fabbrica di Merck in armstadt ed è stato ottenuto perfettamente bianco per diverse cri-allizzazioni dall'alcool. Il suo punto di fusione è a 50°. Anche di esto composto il potere rifrangente è stato determinato dal Prof. asini [2] e da O. Bernheimer. Hanno trovato $\mu_D = 1{,}51893$ e per il eso specifico 0,96895; da cui si hanno

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 80{,}32 \qquad P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 46{,}98$$

Canfora $C_{10}H_{16}O$. — Proveniva dalla fabbrica di Merck ed è tata purificata sciogliendola in alcool e poi precipitandola con l'acqua; è stata quindi asciugata lasciandola per parecchi giorni nel vuoto sopra calce viva. Essa fonde a 174°.

Urea $CO(NH_2)_2$ Proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum ed era purissima. Il suo punto di fusione è a 132°.

Saccarosio $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Dello zucchero in pani è stato lavato diverse volte con alcool a 80° B e poi asciugato completamente nel vuoto.

Come solventi sono state adoperate le seguenti sostanze:

(1) Gazzetta chimica italiana, anno XV° pag. 59.
(2) Memoria citata.

Benzolo. — Proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum ed e[illegible] rissimo. Come potere rifrangente specifico si hanno avuti i [illegible] seguenti:

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{,}57031 \qquad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0{,}33473$$

Le concentrazioni sia con questo sia con gli altri solventi [illegible] rono presso a poco le massime consentite dal coefficiente di s[illegible] bilità alla temperatura delle rispettive esperienze.

Alcool metilico. Proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e[illegible] stato distillato sopra la calce. Bolliva a 66° (colonna nel vap[illegible] alla pressione di 759,5 ridotta a 0°. Per il potere rifrangente s[illegible] cifico si è avuto

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{,}41544 \qquad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0{,}25648$$

Con questo solvente non sono state fatte determinazioni di n[illegible] ftalina poichè il suo coefficiente di solubilità era inferiore al 5% [illegible] alla temperatura ambiente.

Acetone. — Anche questo proveniva dalla fabbrica di Kahlbau[illegible] ed è stato distillato sopra la calce. Bolliva a 56°,5 (colonna nel va[illegible] pore) alla pressione di mm. 757,6 ridotta a 0°.

Il suo potere rifrangente specifico era il seguente

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{,}45326 \qquad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0{,}27736$$

Con l'acqua non sono state fatte che determinazioni col saccarosio e con l'urea.

ne potere rifrangente specifico dell'acqua sono stati presi
nti valori.

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{,}33352 \qquad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0{,}20609$$

lle tabelle seguenti sono raccolti i risultati delle osserva-
dei calcoli relativi.

	OSSERVAZIONI OTTICHE									Determinazioni crioscopiche		
t	Concentrazione	d_4^t	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ Soluzione	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ Sostanza	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ Soluzione	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ Sostanza	$P\frac{\mu_D - 1}{d}$	$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$	Concentrazione	Abbassamento molecolare	
	Naftalina in benzolo — peso molecolare = 128									Naftalina in benzolo		(Beckmann, Zeitschritt. Anno 1888, pag. 734).
8°,8	4,1615	0,89608	1,51284	0,57231	0,61852	0,33533	0,34915	79,17	44,69	1,078	52,22	
7°,7	5,3310	0,89814	1,51449	0,57283	0,61752	0,33547	0,34871	79,04	44,63	2,620	51,33	
11°,9	11,4601	0,90297	1,51194	0,57525	0,61343	0,33637	0,34908	78,51	44,68	3,958	51,07	
5°,5	12,7340	0,91049	1,52419	0,57572	0,61280	0,33615	0,34592	78,44	44,27	5.100	50,94	
9°,8	16,3178	0,91197	1,52573	0 57647	0,60804	0,33642	0,34508	77,83	44,17	6,564	50,69	
6°,7	22,4483	0,92245	1,53373	0,57860	0,60730	0,33683	0,34407	77,73	44,04	8.099	50,18	
								$\Delta = 1,44$	$\Delta = 0,64$	10,57	49,79	
								Media = 78,47	Media = 44,41	12,73	49,15	
										14,38	49,02	

6°,2	12,5379	0,83155	1,39295	0,47251	0,60680	0,28698	0,35412	77,67	45,32			
3°,9	15,1520	0,83992	1,40016	0,47642	0,60612	0,28873	0,35241	77,58	45,11			
5°,1	23,2790	0,85651	1,41878	0,48893	0,60651	0,29470	0,35184	77,63	45.04			
								Δ = 0,18	Δ = 0,28			
								Media = 77,60	Media = 45,21			
	Timolo nel benzolo — peso molecolare = 150									Timolo in benzolo		(Paternó, Gazzetta chimica, Anno 1889, pag 650)
5°,3	6,2323	0,89964	1,51107	0,56808	0,53447	0,33303	0,30807	80,17	46,21	1,2822	50,25	
7°,0	14,4314	0,90451	1,51117	0,56568	0,53826	0,33156	0,31278	80,74	46,90	2,2362	50,64	
7°,6	21,0144	0,90990	1,51199	0,56378	0,53939	0,32977	0,31111	80,90	46,67	3,3795	49,26	
12°,5	37,7608	0,92039	1,51375	0,55819	0 53823	0,37737	0,31524	80,73	47,28	6,0069	47,19	
								Δ = 0,56	Δ = 1,07	10,5183	47,40	
								Media = 80,63	Media = 46,76	17,7079	40,05	
	Timolo in acetone											
4°	6,4871	0,81906	1,37566	0,45864	0,53616	0,27991	0,31662	80 42	47,49			
5°,5	12,2926	0,82763	1,38390	0,46385	0,53943	0,28243	0,31864	80,91	47.79			
3°,6	22,5853	0,84632	1,40015	0,47281	0,53977	0,28654	0,31799	80,95	47,70			
4°,1	29,2116	0,85368	1,40916	0,47928	0,54235	0,28976	0,31980	81,34	47,97			

OSSERVAZIONI OTTICHE										Determinazioni crioscopiche	
t	Concentrazione	d_4^t	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ Soluzione	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ Sostanza	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ Soluzione	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ Sostanza	$P\frac{\mu_D - 1}{d}$	$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$	Concentrazione	Abbassamento molecolare
12°,1	40 0179	0,86793	1,42457	0,48917	0,54283	0 29435	0,3198	81,42	47,97		
								Δ = 1,00	Δ = 0 48		
	Timolo nell'alcool metilico							Media = 81,01	Media = 47,78		
7°,7	7,5875	0,81581	1,34607	0,42420	0.53087	0,26107	0,31696	79,63	47,54		
7°,1	14,1324	0,82799	1,35766	0,43196	0,53232	0 26499	0,31671	79,84	47,51		
9°,7	22,6825	0,83937	1,37183	0,44298	0,53680	0,27066	0,31901	80,52	47,85		
16°,3	34,3995	0,85506	1,39075	0.45686	0,53585	0 27770	0,31898	80,38	47,84		
								Δ = 0,75	Δ = 0,30		
								Media = 80,09	Media = 47,68		
	Canfora nel benzolo — peso molecolare = 152									Canfora nel benzolo	(Beckmann, Zeitschr ft, Anno 1888, pag. 717).
11°,6	4,4199	0,89156	1,50505	0,56648	0,48394	0,33270	0,28910	73,56	43,94	0,411	51,77
11°,4	7,6528	0,89378	1,50384	0,56371	0,48413	0,33121	0 28878	73,59	43,89	0,752	52.54

								Δ = 0,49	Δ = 0,02	5,897	50,76
								Media = 73,78	Media = 43,89	8,258	50,42
										12,110	49,95
										14,14	49,70
										16,30	49,41
										19,12	49,16
	Canfora in acetone										
12°,3	8,525	0,81031	1,36959	0,45610	0,48656	0,27885	0.29477	73,96	44,79		
18°,0	15,3913	0,81576	1,37410	0,45859	0,48787	0,28001	0,29460	74,14	44,78		
13°	23,2175	0,82219	1,38088	0,46325	0,48785	0,28231	0,29440	74,14	44,75		
16°	36,3816	0,85413	1,39849	0,46654	0,48977	0,28287	0,29251	74,43	44,56		
								Δ = 0,47	Δ = 0,23		
								Media = 74,16	Media = 44,72		
	Canfora nell'alcool metilico										
10°,6	6,0133	0,80915	1,33945	0,41951	0,48309	0,25867	0,29301	73,44	44,53		

t	Concentrazione	d_4^t	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ Soluzione	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ Sostanza	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ Soluzione	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ Sostanza	$P\frac{\mu_D - 1}{d}$	$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$	Concentrazione	Abbassamento molecolare
				OSSERVAZIONI OTTICHE						Determinazioni crioscopiche	
9°,6	15,4132	0,82535	1,35163	0,42603	0,48413	0,26180	0,29098	73,59	44,23		
10°,5	28,4475	0,84491	1,36756	0,43502	0,48426	0,26612	0,29071	73,62	44,19		
9°,2	31,2078	0,85105	1,37192	0,43701	0,48455	0,26700	0,29021	73,64	44,11		
10°,1	42,6639	0,86858	1,38652	0,44500	0,48475	0,27074	0,28991	73,68	44,04		
								Δ = 0,24	Δ = 0,49		
								Media = 73,58	Media = 44,22		
	Urea nell'acqua — peso molecolare = 60									Urea nell'acqua	
20°,2	7,5287	1,01875	1,34419	0,33785	0,39103	0,20804	0,23204	23,46	13,92	0,622	20,16
19°,8	15,4735	1,04092	1,35597	0,34197	0,38801	0,20988	0,23058	23,28	13,83	1,555	19,02
19°,7	34,4117	1,09447	1,38547	0,35219	0,38777	0,21435	0,23009	23,27	13,81	3,887	18,78
20°	43,6102	1,12133	1 39996	0,35668	0,38662	0,21617	0,22921	23.20	13,75	6,478	18,66
								Δ = 0,26	Δ = 0,17		

(Arrhenius, Zeitschrift, Anno 1888, pag. 495).

19°,1	7,6982	1,02944	1,34454	0,33468	0,34870	0,20607	0,20620	119,29	70,52	0,683	20,00
20°,9	16,0488	1,06387	1,35752	0,33605	0,34930	0,20616	0,20649	119,46	70,62	1,462	20,60
20°,5	34,2826	1,14779	1,38918	0,33902	0,34950	0,20609	0,20608	119,53	70,48	2,154	20,30
21°	44,0205	1,19149	1,40580	0,34058	0,34956	0,20606	0,20602	119,55	70,46	2,848	20,10
21°	51,0878	1,23513	1,42230	0,34190	0,34992	0,20587	0,20707	119,66	70,82	4,329	19,90
								Δ = 0,37	Δ = 0 30	5,859	19,80
								Media = 119,48	Media = 70,62	7,297	19.80
										11,132	20,0
										16,098	20,30
										39,040	21,60

Come facilmente si vede dalle soprascritte tabelle le differenze che si riscontrano nel potère rifrangente molecolare delle singole sostanze per i diversi solventi e per le varie concentrazioni non sono molto rilevanti.

La naftalina nel benzolo è quella che presenta le differenze maggiori; difatti mentre per la concentrazione minima si ha il valore 79,17 per la concentrazione massima si ha 77,73 per la formula n e 44,69 e 44,04 per la formula n^2; in altri termini si riscontra una differenza di 1,44 per la n e 0,65 per la n^2. Abbiamo così il fatto che coll'aumentare della concentrazione diminuisce il potere rifrangente molecolare, fatto questo che trova riscontro nelle determinazioni crioscopiche fatte dal Beckman e che sono pure riportate nelle tabelle. In modo analogo si comportano molti degli elettroliti quando sono sciolti nell'acqna e le differenze sono dello stesso ordine. Per spiegare questo fatto non si può appoggiarsi alla teoria della dissociazione elettrolitica, giacchè nel caso in questione si ha un non elettrolite, e nemmeno si può asserire che possa dipendere da un'azione specifica del solvente, poichè anche per le altre sostanze sciolte nel benzolo si dovrebbe avere un simile fenomeno, invece si ha il contrario.

La naftalina nell'acetone si comporta normalmente, all'incontro il potere rifrangente del timolo in tutti i solventi tende ad aumentare coll'aumentare della concentrazione.

La canfora si comporta in modo più normale del timolo ed i piccoli aumenti che si hanno, si possono attribuire ad errori d'osservazione. Anche per l'urea ed il saccarosio nell'acqua le differenze sono minime, e mentre per la prima si hanno delle leggere diminuzioni col crescere della concentrazione, per il saccarosio invece si nota un accrescimento, del resto anche questo tanto piccolo da metterlo nella cerchia degli errori d'osservazione.

Riepilogando, le piccole differenze trovate non potendole spiegare coll'appoggio della teoria della dissociazione elettrolitica, non sembrerebbe fuori luogo l'ammettere che stieno in relazione colla esistenza di complessi molecolari; ma l'esame del comportamento crioscopico mostra essere ciò molto poco probabile.

Ordinariamente quando una sostanza si polimerizza aumenta il suo potere rifrangente; ora la naftalina nel benzolo, stando alle esperienze crioscopiche, mostrerebbe di essere in piccola parte po-

limerizzata per le forti concentrazioni; al contrario essa manifesta il massimo potere rifrangente per le soluzioni molto diluite.

Inoltre per il timolo si hanno variazioni nello stesso senso che per la naftalina nel comportamento crioscopico, mentre il potere rifrangente non varia che poco ed in senso inverso a quello constatato per la naftalina stessa.

Tutto considerato, mi sembrerebbe quindi che non si potesse nemmeno invocare la formazione degli aggregati molecolari per spiegare le piccole variazioni osservate.

Non si può attribuire il fatto in modo assoluto ad un'azione specifica dei solventi, giacchè allora bisognerebbe che le differenze, tanto in aumento che in diminuzione a seconda della concentrazione, fossero sempre le stesse per il medesimo solvente nelle varie sostanze, ma questa uniformità non apparisce dai risultati delle esperienze. Al più si potrebbe ammettere un'azione specifica del solvente che varia di sostanza in sostanza e questa potrebbe stare in relazione coi cambiamenti di volume, contrazione o dilatazione che avvengono quando la sostanza si discioglie nel liquido solvente. Studi in questo indirizzo sono stati già incominciati da Buchkremer (1) e da Pulfrich (2) e si stanno ora compiendo anche in questo Istituto.

Concludendo, mi sembra di poter dire che in certi, casi anche trattandosi di soluzioni di non elettroliti, si hanno variazioni nel potere rifrangente col variare della concentrazione delle soluzioni e queste variazioni possono essere dello stesso ordine di quelle che si riscontrano per gli elettroliti. Queste variazioni o dipendono da un'azione specifica del solvente, che varia però da sostanza a sostanza e che potrà stare in relazione colle variazioni di volume che avvengono durante la soluzione, oppure potrà anche dipendere dal fatto della poca esattezza delle formole che si adoperano per esprimere il potere rifrangente, oppure dalla non rigorosa applicabilità delle regole dei miscugli a tutti i casi. Naturalmente l'esistenza di simili variazioni nel potere rifrangente dei non elettroliti rende assai meno sicure le conclusioni che a favore o contro

(1) Zeitschrift für physikalische chemie, Anno 1890, pag. 161.
(2) Zeitschrift für physikalische chemie, Anno 1889, pag. 561.

la teoria della dissociazione elettrolitica si volesse trarre dal comportamento degli elettroliti.

È finalmente importante di osservare che le differenze nei poteri rifrangenti molecolari sono in definitiva assai piccole e tali che si può dire non abbiano importanza dal punto di vista stechiometrico. Perciò tutte le volte che si tratta di non elettroliti, si può asserire con qualche sicurezza che si può aver fiducia sopra i dati ottenuti delle sostanze in soluzione come su quelli ricavati dalle sostanze liquide per tutti i confronti stechiometrici, bene inteso purchè non si tratti di decidere di differenze di struttura che importino differenze numeriche molto piccole e tali che rientrino in quelle da me constatate in questo lavoro.

È anche inutile il dire che è necessario, perchè si possa avere confidenza nei numeri ricavati dalle soluzioni che siensi fatte esperienze con più solventi e a differenti concentrazioni.

Padova, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Fosfato cromico cristallizzato.

Nota di UGO SCHIFF.

(*Giunta il 20 ottobre 1904*).

In tentativi di dosamento del cromo in forma di fosfato a seconda del metodo di Carnot (1), ottenni il fosfato cromico in piccoli cristalli molto bene formati. Sino dal 1846 Rammelsberg (2) aveva esaminati i composti che si formano, se ad una soluzione di allume cromico si aggiungono successivamente delle quantità crescenti di fosfato disodico. Nei primi precipitati ottenne delle polveri, in parte cristalline e di colore violetto più o meno scuro, le cui composizioni corrispondono alla formola $PCrO_4 + 6H_2O$.

Anche W. Skey (3) parla di un fosfato cromico cristallino $PCrO_4 + 12H_2O$, nel quale vede un composto analogo alla delvauxina $PFeO_4 + 12H_2O$, mentre che Dowling e Plunkett (4), adope-

(1) Compt. rend., 94, 1313 (1882).
(2) Ann. di Poggend., 68, 391 (1846).
(3) Iahresbericht, 1870, 282.
(4) Jahresbericht, 1858, 164.

rando una soluzione di cloruro cromico, ottennero un composto verde amorfo. Anche Rammelsberg descrive un composto verde fioccoso $PCrO_4 + 3H^2O$, che si forma quando ad allume cromico si aggiunge un eccesso di fosfato disodico. In quest'ultimo caso la soluzione diviene di reazione leggermente alcalina.

Per la preparazione del composto cristallizzato ci vuole una soluzione di allume cromico di media concentrazione e preparata a freddo, alla quale si aggiunge il fosfato disodico in modo che l'allume cromico rimane tuttora in forte eccesso. Si forma dapprima un precipitato quasi gelatinoso di colore grigio-rosastro, che ben presto si depone in forma di una polvere fina. Lasciando questa sotto il liquido per circa 48 ore, senza rimoverlo, la polvere si rende più scura, cristallina e si trasforma a poco a poco in cristalli violetti, molto splendenti della grandezza di mm. 1 a 1 $^1/_2$. Vengono lavati con poca acqua, in cui sono appena solubili ed asciugati su carta sugante a media temperatura. Esposti a bagno maria a circa 95° principiano a perdère acqua e si trasformano in pseudo-morfosi verdi, anche prima di avere perduta una molecola di acqua. Il liquido sovrastante ai cristalli è di forte reazione acida a seconda della equazione:

$$2CrKS_2O_8 + 2Na_2HPO_4 = 2CrPO_4 + 2Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$$

Quest'acidità sembra essere una delle condizioni per la formazione dei cristalli. Essi non si formano in soluzioni rese quasi neutre e da soluzioni alcaline si hanno soltanto composti verdi fioccosi. I cristalli sufficientemente lavati sono liberi di sodio; l'acqua di cristallizzazione corrisponde alla formola $PCrO_4 + 6H_2O$, composizione già trovata da Rammelsberg per la polvere violastra. I seguenti valori furono trovati dal Dott. A. Alitti:

Gr. 1,1222 perdettero a 100° gr. 0,3054 di acqua; poi tra 100 e 250° altri gr. 0,0786 di acqua; poi a forte calcinazione altri gr. 0,0904 di acqua.

Da questi dati si calcolano i seguenti valori:

	Calcolata	Trovata
Per $4H_2O$ perdita.	28,22 %	27,12 %
Per altra H_2O	7,06 »	7,01 »
Per l'ultima H_2O	7,06 »	8,07 »
In complesso . . .	42,35 %	42,20 %

A 100° le prime $3H_2O$ vengono eliminate facilmente, ma la quarta molecola non se n'era andata completamente neppure dopo tre giorni di riscaldamento. L'ultima molecola se ne va soltanto a forte calcinazione, finalmente al cannello. Il composto anidro è una polvere nera a caldo, di colore rosso grigiastro a freddo.

Il composto violetto chiaro, descritto già da Rammelsberg come polvere di aspetto alle volte cristallino, viene ottenuto se all'allume cromico si aggiunge fosfato disodico in quantità più grande, ma tuttora insufficiente per la completa decomposizione. È una polvere pesante, che non si trasforma in cristalli, nemmeno se la si lascia molti giorni sotto il liquido. Anch'essa rinchiude $6H_2O$.

Gr. 1,0036 perdettero a calcinazione gr. 0,4208 di acqua.

	= 41,94 %
Calcolato per $6H_2O$	42,35 %

Il composto $PCrO_4 + 2H_2O$ potrebbe essere considerato come un ortofosfato $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>PO.OCr<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$. Si può ottenere il composto in forma di polvere verde foglia, quando si fanno bollire con anidride acetica i composti più idratati. Non si forma in questo caso nessun composto acetilato. Meno in favore di questa formula parla il fatto, che nè il composto con $2H^2O$, nè quello con ancora $3H^2O$ si combinano coll'ammoniaca secca. Nell'ammoniaca liquida i cristalli si sciolgono in piccola quantità e con colore violetto.

I cristalli violetti, già al disotto di 100°, si colorano in verde. Non è improbabile che esistano due fosfati violetto e verde con $6H_2O$, corrispondenti ai cloruri e bromuri azzurri e verdi, che parimente rinchiudono $6H_2O$.

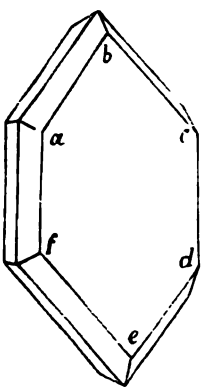
Il peso specifico dei cristalli fu determinato nel benzene secco e quasi puro. Per riempire la boccetta, con esclusione di aria e di riscaldamento, servì il piccolo apparato descritto da Schiff e Monsacchi [1].

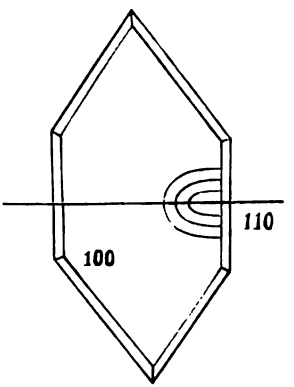
Il benzene bolliva a 80°-80°,5 ed aveva il peso specifico 0,8861 a 14°. Fu trovato per:

[1] Gazz. chim. ital., 27, I, pag. 120 (1897).

	I	II
Fosfato cromico . . . . . gr.	2,8141	2,8463
Peso del benzene spostato gr.	1,1773	1,1875
Peso specifico a 14°/4° . . . gr.	2,118	2,124
	Media 2,121	

I seguenti dati cristallografici sono dovuti alla gentilezza del ott. U. Panichi, assistente nel Laboratorio mineralogico dell'Istituto di studi superiori:





I cristalli di fosfato cromico sono del sistema triclino. Gli angoli piani misurati in più cristalli sulla faccia 100 hanno dato valori assai incostanti; tuttavia per molti cristalli si può porre come media in numeri tondi:

$$b = e = 70^0; \quad a = d = 60^0; \quad c = f = 50^0.$$

Più esattamente tre cristalli hanno dato:

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
61,6	67,17	53,46	59,12	61,9	57,30
59,0	71,51	48,60	60,90	68,24	52,30
62,5	72,20	45,20	61,00	—	—

Il piano degli assi ottici incontra la faccia 100 secondo una direzione circa normale all'asse *z* (verticale); però non pare che il

piano degli assi ottici sia perfettamente orizzontale. Al conoscop compare parzialmente la figura d'interferenza per uno degli a ottici e pare che la mediana principale emerga quasi norm mente sulla faccia 110. Però è impossibile osservare i cristalli tutte le orientazioni necessarie per la ricerca delle costanti.

Aggiungendo soluzioni di arseniato disodico ad un eccesso soluzione di allume cromico, si ha un liquido verde, che non pone nessun arseniato cromico cristallizzato. Quando si adop invece l'arseniato in eccesso o si aggiunge acetato sodico all' lume, si precipita un arseniato verde floccoso o polverulento.

Firenze, Istituto di studi superiori.

Direttore responsabile

Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

Derivati alifatici del triazolo 1.2.4.

Nota di GUIDO PELLIZZARI e ANGELO SOLDI.

I derivati alchilici del triazolo fin ad ora conosciuti si preparano o direttamente per mezzo delle reazioni generali di formazione del nucleo, oppure per graduale demolizione di derivati triazolici più complessi. Uno di noi ha dato un metodo generale di sintesi del triazolo e dei suoi derivati sia simmetrici che dissimmetrici per l'azione delle amidi sulle idrazidi [1] ma per i derivati N-sostituiti con radicali alifatici, la reazione è poco pratica perchè bisogna partire da derivati di amine e idrazine grasse, sostanze non sempre in commercio nè di facile ed economica preparazione.

Ci sembrò però interessante risalire dal triazolo ai suoi derivati e ci siamo riusciti facendo agire il sodio-triazolo con i derivati alogenici dei radicali alcoolici.

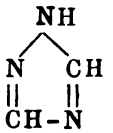
$$C^2H^2NNa + IR = C^2H^2NR + INa$$

Con questa reazione facile e semplice abbiamo preparato i derivati metilico, etilico e allilico. ma una questione da risolvere era di stabilire se i composti ottenuti appartenessero al tipo dei derivati simmetrici o dissimmetrici, giacchè, come uno di noi ha dimostrato, si sa che un unico triazolo corrispondente alle due forme tautomere [2].

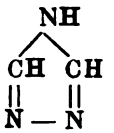
[1] Pellizzari, Gazz. chim. ital., 1894, *b*, 22; 1896, *b*, 413; 1901, *b*, 105; *b*, 111; *b*, 123.

[2] Nel mio lavoro sulla formula del triazolo (Gazz. chim. ital., 1902, *a*, 189) in cui dimostravo l'identità dei due triazoli surriferiti, dicevo che lo stesso fatto, doveva riscontrarsi anche per i due triazoli con i tre atomi d'azoto contigui

benchè nella letteratura fossero descritti come due prodotti differenti, ma poco dissimili. Aggiungevo di avere intraprese nel mio laboratorio ricerche in proposito come, infatti feci, ma durante il lavoro il sig. Dimroth (Ber., 1902, pag. 1038) dimostrò ciò che io avevo supposto e che ormai, dopo quanto avevo trovato io per una coppia di triazoli, poteva dirsi quasi sicuro. G. P.



triazolo 1.2.4 o diss.

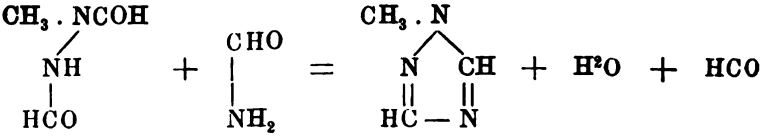


triazolo 1.3.4 o simm.

Diciamo subito che i derivati ottenuti dal sodio-triazolo a partengono al tipo dissimmetrico.

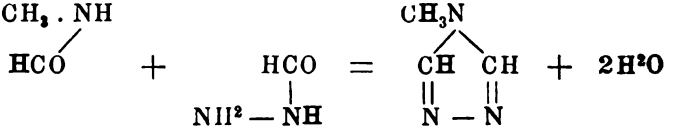
Infatti essi differiscono in modo assoluto dai corrisponde composti simmetrici ottenuti da Freund colle semicarbazidi stituite (1) e per maggior sicurezza abbiamo confermata la f mula usofruendo del nostro metodo generale di formazione composti triazolici.

Così colla diformilmetilidrazide e formamide si preparò l'*n* tiltriazolo dissimmetrico.



e il prodotto ottenuto era identico a quello ottenuto dal sodiot zolo e ioduro di metile.

Invece colle formilidrazide e metilformamide che devono d l'isomero simmetrico, identico a quello di Freund.



non si riuscì a separare il prodotto in grado tale di purezza

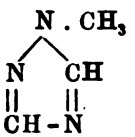
(1) Ber., XXIX. 2183.

poterlo identificare, ma si escluse in modo assoluto che si fosse formato un metiltriazolo uguale a quello ottenuto dal sodiotriazolo.

PARTE SPERIMENTALE.

Il triazolo adoperato in queste ricerche fu da noi preparato col noto metodo della formilidrazide e formamide [1] e purificato mediante due distillazioni. Per ottenere il derivato sodico si preparò l'alcoolato sodico sciolto in eccesso di alcool e vi si aggiunse la quantità calcolata di triazolo, e quindi si fece la reazione col bromuro o coll'ioduro del radicale alcoolico. Dapprima, per ovviare a possibili scambi, la reazione si fece coll'alcool corrispondente al derivato alcoolico impiegato. In seguito però si verificò che anche per gli altri derivati si poteva impiegare l'etilato sodico. In generale abbiamo preferito di eseguire le reazioni in proporzioni piccole, benchè non ci siano inconvenienti anche con quantità maggiori.

1.Metiltriazolo 1.2.4



grammi 3,33 di sodio si sciolsero in 60 cc. di alcool metilico puro e quindi si aggiunsero gr. 10 di triazolo e quando la soluzione fu completata si aggiunsero gr. 20,5 di ioduro di metile. L'operazione fu fatta in una bottiglia di vetro a pareti resistenti della capacità di 150-200 cc. e appena aggiunto l'ioduro alcoolico, si chiuse subito con un tappo si sughero e si legò fortemente con spago. La reazione avviene anche a temperatura ordinaria, ma per completarla si scaldò la bottiglia a b. m. a 100° per un'ora. Finita la reazione si aveva un liquido un po' giallo e al fondo un abbondante quantità di ioduro sodico in polvere cristallina. Separata la parte solida per filtrazione, il liquido fu messo in un palloncino a distillazione frazionata. Si distillò prima a b. m. a pressione ordinaria l'alcool metilico, poi si seguitò la distillazione a pressione ridotta

[1] Pellizzari, Gazz. chim. ital., 1894, *b*, 22.

e a bagno di acido solforico scaldando gradatamente fin verso 180°, benchè a circa 10 mm. di pressione la massima parte del liquido passi fra i 110° e 120°.

Questa prima distillazione non ha altro scopo che di togliere quel tanto di ioduro di sodio che era rimasto sciolto e riunita tutta la parte distillata a pressione ridotta di diverse preparazioni venne rettificata distillandola due volte a pressione ordinaria e si ebbe così il metiltriazolo puro bollente a 178°. Il rendimento è buonissimo.

Il metiltriazolo è un liquido incoloro che raffreddato con ghiaccio solidifica in grossi cristalli trasparenti fusibili a 20°; bolle come si è detto a 178° e a 24° ha la densità di 1,097. È solubilissimo nell'acqua, nell'alcool e nell'etere, non ha reazione alcalina alle carte di tornasole.

La soluzione acquosa col solfato di rame dà una colorazione bleu senza precipitato; col cloruro mercurico dà un precipitato abbondante, bianco formato da piccolissimi cristalli solubili in acido cloridrico; col nitrato d'argento concentrato un precipitato bianco cristallino solubile in acido nitrico; col cloruro di ferro una colorazione rossastra e con acido ossalico e con acido nitrico dei sali molto solubili, mentre i corrispondenti sali del triazolo sono relativamente poco solubili.

Gr. 0,276 di sostanza dettero gr. 0,435 di anidride carbonica e gr. 0,1509 di acqua.

Gr. 0,105 di sostanza dettero 46,1 cc. d'azoto a 23° e 756 mm.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato
C =	42,98	43,37
H =	6,04	6,02
N =	50,42	50,60

Cloridrato di metiltriazolo $C_2H_2N_3.CH_3, HCl$. — Si ottiene saturando la base con acido cloridrico concentrato, tirando a secco e cristallizzando il prodotto da una mescolanza di alcool ed etere. È una sostanza bianca, deliquescente che non mostra un punto di fusione netto.

Gr. 0,1025 di sostanza col metodo di Vohlard, consumarono 8,4 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento.

	Trovato %	Calcolato
Cl =	29,09	29,70

Cloroplatinato di metiltriazolo $(C_3H_5N_3, HCl)_2PtCl_4, 5H_2O$. — Si ottiene sciogliendo la base in poco acido cloridrico concentrato quindi aggiungendo cloruro platinico pure concentrato. Forma dei cristalli giallo-aranciati aghiformi che seccati all'aria contengono cinque molecole d'acqua. Anidri fondono a 165° e pochi gradi più alti si decompongono.

Gr. 0,400 di sostanza seccata all'aria furono seccati graduatamente fino a 100° e mantenuti a questa temperatura fino a peso costante, persero gr. 0,0549 di acqua.

	Trovato	Calc. per $(C_3H_5N_3HCl)_2PtCl_4, 5H^2O$
H^2O =	13,96	13,51

Gr. 0,3451 di cloroplatinato seccato a 100° dettero gr. 0,1159 di platino.

	Trovato %	Calc. per $(C_3H_5N_3HCl)_2PtCl_4$
Pt =	33,58	33,83

Tetracloroplatometiltriazolo $(C_3H_5N_3)_2PtCl_4$ — Il cloroplatinato normale nell'acqua calda si scioglie e dopo pochi istanti si separa un nuovo prodotto in piccoli cristallini giallo-chiari insolubili nell'acqua bollente. È questa la solita reazione di Anderson comune a tutti i triazoli, ma mentre questi prodotti si presentano come sostanze floccose amorfe qui abbiamo un prodotto nettamente cristallizzato.

Gr. 0,1606 di sostanza ottenuta per ebollizione coll'acqua dettero 23,1 cc. di azoto a 21°,8 e 758 mm.

Gr. 0,4151 di sostanza dettero gr. 0,1606 di platino.

	Trovato %	Calcolato
N =	16,60	16,90
Pt =	38,68	38,71

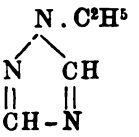
Lo stesso prodotto si ottiene per riscaldamento a secco cloroplatinato normale. In questo caso naturalmente si osserva colore giallo-chiaro del nuovo prodotto ma non si hanno i cristalini come nel caso precedente.

Gr. 0,3451 di cloroplatinato anidro persero fino a peso costante a 150°-160° gr. 0,0425 di acido cloridrico.

	Trovato %	Calcolato
2 HCl =	12,31	12,67

Sulla formazione del metiltriazolo dalla formilmetilidrazina e formamide sarà parlato in fine di questo lavoro.

1-Etiltriazolo 1.2.4



In 60 cc. di alcool assoluto furono sciolti gr. 3,33 di sodio e quindi gr. 10 di triazolo. Questo si sciolse, e raffreddandosi il liquido si depose una parte di triazolo sodico, come polvere bianca, ma per la reazione non è necessario che rimanga tutto disciolto. Si aggiunsero poi 10,9 cc. di bromuro di etile, facendo l'operazione nella solita bottiglia a pareti resistenti chiusa con tappo di sughero e legato fortemente con spago e si scaldò a 100° a b. m. per più di un'ora.

Terminata la reazione si separò il bromuro di sodio e il liquido filtrato introdotto in un palloncino a distillazione frazionata fu distillato prima a b. m. a pressione ordinaria per scacciare tutto l'alcool quindi ridotta la pressione a circa 15 mm. si scaldò tutto il rimanente a bagno di acido solforico e la massima parte distillò verso 120°, restando nel palloncino un po' di bromuro sodico. Riuniti i liquidi distillati a pressione ridotta di diverse operazioni si fece quindi una distillazione frazionata a pressione ordinaria; si trascurò quella piccola porzione che bolle fino a 178° e il resto passò fra 178° e 188°. Ripetendo la distillazione si ebbe l'etiltriazolo puro bollente a 182°,5. È un liquido incoloro che raffred-

to anche a — 16° non solidifica e a 18° ha una densità di 1,046. È bilissimo nell'acqua, nell'alcool e nell'etere.

Una soluzione acquosa di etiltriazolo dà col solfato di rame a colorazione azzurra, ma nessun precipitato; con cloruro mer-rico un precipitato bianco solubile in acido cloridrico; con ni-to d'argento in liquido concentrato precipita dei cristallini bian-i dopo un po' di tempo; con cloruro ramico pure in soluzione centrata un precipitato azzurro facilmente solubile nell'acqua; n cloruro di ferro nessun precipitato, ma una colorazione rossa-ra; con acido picrico nessun precipitato e con gli acidi ossalico nitrico forma dei sali molto solubili.

Gr. 0,2610 di sostanza dettero gr. 0,4775 di anidride carbonica e 0,1811 di acqua.

Gr. 0,1404 di sostanza dettero 51,8 cc. di azoto a 17° e 750 mm.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato
C =	49,89	49,48
H =	7,70	7,21
N =	42,84	43,21

Cloroplatinato di etiltriazolo $(C_4H_7N_3, HCl)_2PtCl_4 . 2H^2O$. — Si ioglie la base in pochissimo acido cloridrico concentrato e si ag-iunge cloruro platinico pure concentrato, giacchè altrimenti il clo-oplatinato non cristallizza, essendo molto solubile. Si ottenne in unghi aghi sottilissimi gialli; altra volta invece in cristalli corti più grossetti. Questa ultima forma di cristalli si ha più facilmente aggiungendo un po' d'alcool alla soluzione cloridrica.

I cristalli raccolti e lavati con alcool dopo seccati a 100° fon-dono decomponendosi a 160-165°.

Gr. 0,3459 di cloroplatinato in cristalli corti prismatici otte-nuti con un po' d'alcool seccati all'aria persero, scaldati gradata-mente fino 100° e a peso costante, gr. 0,0207 di acqua e per calci-nazione dettero gr. 0,1045 di platino.

Gr. 0,3292 di cloroplatinato seccato all'aria dettero 37,5 cc. di azoto a 23°,8 e 758 mm.

E su cento parti:

	Trovato	Calc. per $(C_4H_7N_3 . HCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$
Pt	= 30,21	30,44
N	= 13,06	13,12
H_2O	= 5,98	5,98

I cristalli sottili in aghi capillari, che si ottengono con difficoltà in soluzione cloridrica senza aggiunta di alcool contengono una diversa quantità di acqua di cristallizzazione.

Infatti gr. 0,1477 di questa sostanza dettero gr. 0,0425 di platino corrispondenti a 28,76 % e calcolato con $4H^2O$ Pt = 28,82.

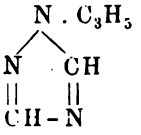
Tetracloroplatoetiltriazolo $(C_4H_7N_3)_2PtCl_4$. — Il cloroplatinato normale si scioglie molto facilmente nell'acqua a freddo e a leggero calore perde due molecole di acido cloridrico e dà un precipitato polverulento giallo chiaro insolubile, anche questo formato da piccoli cristalli che con una lente si distinguono nettamente.

Gr. 0,7118 di sostanza dettero gr. 0,2612 di platino.

	Trovato %	Calcolato
Pt	= 36,69	36,69

Allo stesso composto si arriva scaldando il cloroplatinato normale fino a peso costante a 150-160°.

1-Allitriazolo 1.2.4



In 60 cc. di alcool allilico furono sciolti gr. 2 di sodio, quindi si aggiunsero gr. 6 di triazolo che andò sciogliendosi lentamente, aiutato da un leggero riscaldamento. Aggiunti poi gr. 10,3 di bromuro di allile nella solita bottiglia a pareti spesse, questa si chiuse con tappo di sughero legato fortemente e si scaldò a 100° a b. m. per un'ora circa. Finita la reazione, fu scacciato l'alcool allilico, si riprese il residuo con alcool ordinario, separando per filtrazione una certa quantità di bromuro sodico, e il liquido, messo in palloncino a distillazione frazionata fu distillato a b. m. per togliere l'alcool;

poi a pressione ridotta a circa 15 mm., scaldando gradatamente bagno di acido solforico fino verso 180°, si distillò il resto di la maggior parte passò verso 150° (termometro immerso nei pori) e nel palloncino rimase del bromuro sodico. L'alliltriazolo eggio così separato era un po' gialliccio e aveva odore marca-simo di alcool allilico. Fu purificato per ripetute distillazioni.

Si trovò poi più comodo di prepararlo coll'alcool etilico invece e coll'allilico e si ebbe colla stessa facilità e con eguale buon dimento; quindi è consigliabile operare nel modo seguente.

In 60 cc. di alcool etilico assoluto si sciolsero gr. 3,33 di sodio, di si aggiunsero gr. 10 di triazolo, e quando questo fu sciolto, nero aggiunti gr. 17,5 di bromuro d'allile. La reazione comin-ò subito abbastanza vivacemente con precipitazione abbondante i bromuro di sodio, ma per esser sicuri che fosse terminata si aldò nel solito modo a 100° per un'ora. Finita la reazione e se-rato il bromuro di sodio, si distillò l'alcool a b. m. e quindi nel oto a bagno di acido solforico scaldando gradatamente fino a 0°, si distillò tutta la parte liquida. L'alliltriazolo greggio fu distillato a pressione ordinaria e passò quasi completamente 198°.

L'alliltriazolo è un liquido incoloro, solubilissimo nell'acqua, ell'alcool e nel benzolo; bolle a 198° e a 18° ha la densità di ,056. Raffreddato anche a — 16° non solidificò. Col solfato di rame à una colorazione azzurra, ma non forma precipitato. Col cloruro ercurico dà un precipitato bianco solubile nell'acido cloridrico. Col nitrato d'argento nessun precipitato. Col cloruro ramico un recipitato azzurro chiaro soltanto in soluzione concentrata. Con cido picrico nessun precipitato.

Gr. 0,253 di sostanza dettero gr. 0,513 di anidride carbonica gr. 0,1555 di acqua.

Gr. 0,155 di sostanza dettero 51,2 cc. di azoto a 16° e 751 mm.

E su 100 parti:

	Trovato	Calcolato
C =	55,29	55,04
H =	6,82	6,42
N =	38,53	38,53

Cloroplatinato di allitriazolo $(C_5H_7N_3 . HCl)_2PtCl_4 , H_2O$. — sciogliere il triazolo in poco acido cloridrico concentrato e qu si aggiunge il cloruro platinico in soluzione pure concent Talvolta i cristalli stentano a formarsi e allora si prende goccia di soluzione, si evapora a b. m. sopra un vetrino di logio e col residuo solido si eccita la cristallizzazione nella zione. Si ottengono da una soluzione un po' calda dei cri lunghi prismatici aranciati che furono raccolti e lavati con a cloridrico di media concentrazione. Cristallizzato nuovamente l'acido cloridrico il cloroplatinato si ottiene in prismi ben form che fondono decomponendosi a 112-115°.

Gr. 0,3274 di sostanza seccata all'aria dettero 36,8 cc. d'a a 21°,6 e 750 mm.

Gr. 0,3646 di sostanza seccata all'aria dettero gr. 0,113 platino.

	Trovato %	Calc. per $(C_5H_7N_3 . HCl)_2PtCl_4 , H_2O$
N =	12,86	13,00
Pt =	30,16	30,16

L'acqua di cristallizzazione fu constatata qualitativamente, m non si può determinare con precisione quantitativamente; perc non si arriva a peso costante. Ciò dipende dalla perdita di acid cloridrico che già avviene a 100°, con trasformazione in compos di Anderson. Presa una quantità determinata di sostanza e sca data a 100° per ore 2 ½ perdè di peso 2,5 % e la perdita calc lata per una molecola d'acqua è 2,7 %. Però, seguitando il risca damento sempre a 100°, fino a 20 ore, la perdita era salita a 7,28 % dopo 54 ore 10,81 % e dopo 74 ore 11,28 %: il colore del clor platinato era intanto passato dall'aranciato al giallo chiaro. Ne pure si potè trovare una temperatura alla quale la perdita di pe si arrestasse a 2 mol. di acido cloridrico: in una prova fatta sca dando gradatamente fino a 150° si ebbe una perdita di 23,22 che però non rimaneva costante ed è molto superiore a quel calcolata per una molecola d'acqua e due di acido cloridrico.

Tetracloroplatoallitriazolo $(C_5H_7N_3)_2PtCl_4$. — Come non si r sce a limitare la perdita dell'acido cloridrico col riscaldame

per trasformare il cloroplatinato normale in tetracloroplatoallil-triazolo, così, in questo caso, coll'acqua all'ebollizione si elimina una quantità di acido cloridrico superiore a due molecole. Per avere il composto voluto bisogna operare a freddo: il cloroplatinato normale fu prima finamente polverizzato e quindi sospeso in molta acqua si fece sciogliere aiutando con leggerissimo riscaldamento, e poi si lasciò la soluzione a temperatura dell'ambiente. Dopo 24 ore si trovò il composto in aghi sottili setacei di un color giallo canarino che furono raccolti lavati e seccati sull'acido solforico.

Gr. 0,335 di sostanza dettero gr. 0,1246 di platino.

	Trovato %	Calcolato
Pt =	35,09	35,11

Se invece la soluzione acquosa del cloroplatinato normale si sottopone all'ebullizione, come si è sempre fatto in tutti i casi conosciuti, cominciando dal primo caso scoperto dall'Anderson col cloroplatinato di piridina, non si ottiene qui l'eliminazione di due sole molecole di acido cloridrico, ma la eliminazione può andare ancora molto avanti e oltre quattro molecole.

In una esperienza fatta bollendo la soluzione per circa mezz'ora si ebbe un prodotto fioccoso e non cristallizzato e all'analisi mostrava di corrispondere alla perdita di circa quattro molecole di acido cloridrico.

Gr. 0,3724 di questa sostanza dettero gr. 0.1454 di platino.

	Trovato	Calcolato per $(C_3H_3N_3)_2PtCl_2$
Pt =	39,04	Pt = 40,43

Per dimostrare che effettivamente vi era perdita di acido cloridrico e che in mezz'ora questa corrispondeva circa a quattro molecole, ossia alla formazione del *dicloroplatoallitriazolo*, si presero gr. 0,150 del composto $(C_3H_7N_3)_2PtCl_4$ ottenuto coll'acqua a freddo e fu fatto bollire per mezz'ora nell'acqua e quindi filtrato il prodotto giallo insolubile, si dosò nell'acqua l'acido cloridrico col metodo di Vohlard e se ne trovò una quantità corrispondente al 14 %, mentre per due molecole la quantità calcolata è 13,16 %.

Un'altra esperienza fu fatta prendendo del prodotto ottenuto

con mezz'ora di ebollizione e che aveva dato all'analisi 39,04 % di platino e, sospeso in acqua, fu fatto bollire per diverse ore. Si constatò che l'acqua conteneva acido cloridrico e il cloroplatinato giallo chiaro rimasto indisciolto conteneva poi una quantità di platino quasi corrispondente alla perdita di altre tre molecole di acido cloridrico.

Gr. 0,322 di questa sostanza dettero gr. 0,1408 di platino.

	Trovato %	Calcolato per $(C_3H_4N_3)_2PtCl$
Pt =	43,72	43.74

Un'altra prova fu fatta facendo bollire coll'acqua per diversi giorni una certa quantità di cloroplatinato normale e ricambiando l'acqua fino a che dava reazione acida. Si arrivò così a un prodotto neppure più giallo, ma piuttosto bianco sporco e in questo fu determinato il cloro.

Gr. 0,1008 di sostanza consumarono 2,75 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento.

	Trovato %	Calcolato per $(C_3H_4N_3)_2PtCl$
Cl =	9,68	7,97

Con questi risultati, se non si dimostrò che si può arrivare a un composto ben definito, si vede però che in questo caso particolare l'acqua bollente stacca oltre 4 mol. di HCl. Abbiamo provato coi cloroplatinati di altri triazoli se coll'ebollizione prolungata si potevano staccare più di due molecole di acido cloridrico, ma non vi siamo riusciti. Facciamo notare, senza volerne trarre una conseguenza teorica, che nei numerosi casi di reazione di Anderson studiati dal Prof. Balbiano coi derivati del pirrazolo e da altri sperimentatori e anche da noi coi derivati del triazolo, si avevano sempre composti con radicali saturi, mentre in questo caso abbiamo una catena laterale non satura.

Riguardo alla costituzione dei nostri prodotti dal confronto delle loro proprietà con quelle dei composti corrispondenti preparati dal Freund (l. c.), apparisce evidente la diversità; e siccome

quelli del Freund rappresentano dei derivati del triazolo 1.3.4 o simmetrico, è chiaro che ai nostri composti spetta la formula dissimmetrica. Pur nonostante, a conferma di ciò, abbiamo voluto preparare l'*1-metiltriazolo 1.2.4* con una reazione che non lasciasse dubbio sulla sua costituzione, per confrontarlo con quello ottenuto col derivato sodico del triazolo.

Azione della diformilmetilidrazide sulla formamide (1).

La reazione avviene bene e il prodotto si purifica facilmente, ma questo metodo di preparazione non è davvero consigliabile giacchè la preparazione della diformilmetilidrazide è lunga e noiosa.

Per averla abbiamo preparato la metilidrazina secondo le indicazioni di Brüning (Liebig's Ann., 253, pag. 7). Siamo dunque partiti dall'acetamide che col metodo di Hofmann abbiamo trasformato prima in metilacetilurea e poi in nitrato di metilurea. Da questa abbiamo ottenuto la nitrosometilurea che per riduzione con zinco ed acido acetico ci dette la metilidrazina: quest'ultime reazioni avvengono però con rendimento assai piccolo. Ottenuta la metilidrazina allo stato di solfato lo abbiamo direttamente trasformato in

Diformilmetilidrazide

$$HCO . NH . N(CH^3) . COH$$

Questa sostanza, non ancora stata descritta, fu ottenuta seguendo il metodo di preparazione di alcune idrazidi indicato da uno di noi (2) senza bisogno di partire dall'idrazina libera. La reazione consiste nel far agire il solfato di metilidrazina col formiato sodico nelle proporzioni indicate dalla seguente equazione

$$NH^2 . NHCH^3 , SO^4H^2 + 2HCO^2Na =$$
$$= HCONH . N(CH^3) . COH + 2H^2O + SO^4Na^2$$

(1) Ci è gradito dovere di ringraziare pubblicamente il Dott. Bozzano per il valido aiuto che ci dette in questa parte del lavoro.

(2) Pellizzari, Rend. Acc. dei Lincei, vol. VIII, 1° sem., serie V, fasc. 7°.

Parti 10 di solfato di metilidrazina furono mescolate intimamente in un mortaio con parti 9,5 di formiato sodico secco. Nel fare la miscela si ebbe un rammollimento della massa, la quale venne messa in un bevuta e scaldata a 100° a b. m. per circa un'ora e e mezza. La massa rimase sempre pastosa e dopo di aver ben agitato durante il riscaldamento, si estrasse con alcool a freddo ripetute volte separando la diformilmetilidrazide e rimase indietro il solfato sodico. La soluzione alcoolica fu evaporata a b. m. e si ebbe un liquido sciropposo che lentamente cristallizzò.

Questi cristalli raccolti alla pompa e lavati con alcool ed etere prima e poi con etere solo rappresentavano la diformilmetilidrazina abbastanza pura.

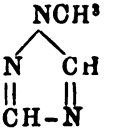
È in cristalli minuti incolori che cominciano a rammollirsi a 55° e fondono a 60° e sono solubilissimi nell'acqua, nell'alcool, e pochissimo nell'etere.

Gr. 0,2471 di soltanza dettero gr. 0,318 di anidride carbonica e gr. 0,1341 di acqua.

Gr. 0,1376 di sostanza dettero 32,4 cc. di azoto a 10° e 744 mm.

	Trovato	Calcolato
C =	35,09	35,3
H =	5,95	5,9
N =	27,79	27,5

1.Metiltriazolo 1.2.4



Tre parti di diformilmetilidrazide e 2 parti di formamide furono messe in un palloncino a distillazione frazionata e a bagno di rena si scaldò in modo che la miscela mostrava una leggera ebullizione e con gran lentezza distillava un liquido acquoso mentre il termometro immerso nei vapori segnava circa 100°. Dopo un'ora circa s'innalzò la fiamma gradatamente fino a distillazione com-

pleta. Rimase nel palloncino un po' di sostanza bruna carboniosa e distillò un liquido con forte odore di ammoniaca e di metilamina. Benchè il distillato fosse raccolto tutto insieme si notò che per la massima parte distillava fra 175 e 185°. Il prodotto venne purificato nel seguente modo: si aggiunse un po' di soluzione alcoolica di soda e si fece bollire per saponificare la formamide e la metilformamide che potevano esservi, quindi tirando a secco a b. m. dopo di aver saturato coll'anidride carbonica l'eccesso della soda, si scacciò così l'ammoniaca e la metilamina e poi si estrasse coll'etere il metiltriazolo. La soluzione eterea per evaporazione dette un liquido un po' gialliccio e per distillazione frazionata dette come parte principale il metiltriazolo puro bollente a 178° e in tutto simile a quello ottenuto dal sodio-triazolo coll'ioduro di metile. La identificazione fu poi confermata per mezzo del cloroplatinato normale e del caratteristico tetracloroplatometiltriazolo.

Gr. 0,3726 di cloroplatinato normale seccato a 100° dettero gr. 0,1273 di platino.

Trovato %	Calcolato per $(C_3H_5N_3, HCl)_2PtCl_4$
Pt = 34,10	Pt = 33,83

Questo cloroplatinato bollito coll'aqua dette i soliti piccoli cristallini che confrontati al microscopio con una preparazione ottenuta col metiltriazolo del sodiotriazolo erano identici.

Gr. 0,4586 di tetracloroplatometiltriazolo dettero gr. 0,1771 di platino.

Trovato %	Calcolato per $(C_3H_5N_3)_2PtCl_4$
Pt = 38,61	38,71

Questa sintesi del metiltriazolo dimostra la sua costituzione.

Per controprova abbiamo voluto anche tentare la sintesi dello isomero simmetrico o *1-metiltriazolo 1.3.4 per azione della metilformamide sulla formilidrazide.*

A tale scopo quantità equimolecolari di metilformamide e di formilidrazide, furono messe in palloncino a distillazione e si scaldò a bagno di acido solforico gradatamente fino a 145°. Mano a mano

che la reazione avveniva distillò l'acqua formatasi con un po' di prodotti secondari e specialmente ammoniaca e metilamina. Si scaldò quindi il bagno a 180° e facendo il vuoto si raccolse così pochissimo liquido che saggiato coi diversi reattivi mostrò di non contenere nessun composto triazolico: si noti che in queste condizioni se si fosse formato il metiltriazolo eguale a quello ottenuto dal sodiotriazolo sarebbe distillato. Nel palloncino rimase un liquido sciropposo che doveva contenere l'1-metiltriazolo simmetrico insieme a prodotti secondari. Per quanto si tentasse di ottenerlo puro non ci siamo riusciti e quindi non si potè identificare col metiltriazolo di Freund, il quale pure deve averlo avuto in poca quantità e non ben purificato perchè lo descrive in un modo molto sommario.

Ne abbiamo preparato il cloroplatinato normale ed il composto Anderson che si forma assai facilmente coll'acqua bollente e questi prodotti ci dettero all'analisi risultati abbastanza soddisfacenti, ma non perfetti. Il nostro scopo del resto era raggiunto e quindi abbiamo creduto inutile di insistere in questa preparazione.

Rimaneva così dimostrato che il sodio nel triazolo si fissa in posizione dissimetrica e che tutti i derivati che da questo composto si ottengono per sostituzione con radicali alcoolici appartengono agli *n*-triazoli 1.2.4.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Genova.

Sulla formazione della protocatecanilide.

Nota di UGO SCHIFF.

(*Giunta il 20 ottobre 1904*).

Nella primavera 1882, quando per via di lavori di costruzione nel mio laboratorio dovettero essere sospesi per più lungo tempo i lavori di Chimica, pubblicai una nota comprensiva sui resultati di alcune ricerche allora in corso, massime sull'azione dell'ossicloruro di fosforo su alcuni ossiacidi aromatici e lavori affini, fra altri anche dell'anilide protocatecica [1]. Intorno ad alcuni di que-

[1] Gazz. chim. ital., XIII, pag. 90; Berichte, XV, 2588.

resultati seguirono delle comunicazioni più particolareggiate, p. e.:

G. Pellizzari: Acido metaossibenzoico e $POCl^3$, Orosi, V, p. (1882).

G. Puliti: Acido paraossibenzoico e $POCl^3$, Orosi, V, p. 361 (1882).

U. Schiff ed E. Pons: Amide dell'acido gallico, Gazz. chim. 15, 177 (1885).

U. Schiff: Anidridi dell'acido cresotico, Gazz. chim. ital., 17, (1887).

U. Schiff: Anilide gallica, Gazz. chim. ital., 23 (I), 26, (1893).

U. Schiff: Sur l'acide triacétylgallique, Bull. soc. chim., (III), 770.

Intorno alle anidridi protocateciche ed i loro derivati non ho pubblicato nient'altro in questo frattempo. Sull'anilide protocatechica è avvenuta in questi ultimi mesi una osservazione di P. Thibault [1], il quale, sembra non avere conosciuta nell'originale nè mia nota stampata in questa Gazzetta, nè la traduzione tedesca alla quale egli si riferisce più particolarmente e perciò mi riferisco anch'io nelle seguenti citazioni.

Facendo bollire una soluzione mista acquosa, non troppo allungata, di acido protocatecico e di acido arsenico ed aggiungendo poi etere dopo raffreddamento, si formano tre strati (p. 2589 fondo). Il residuo dello strato mediano giallo, *purificato ulteriormente in questo stesso modo*, conduce all'acido diprotocatecico:

$$C_{14}H_{10}O_7 = 2C_7H_6O_4 - H_2O$$

Thibault non si è curato di questa ulteriore purificazione. Egli all'altro evapora questo strato mediano e mette a bollire il residuo sciolto nell'anilina. Certamente nessuno si meraviglierà, se cotesto modo giunge ad un miscuglio di composti, rinchiudente ora una forte quantità di arsenico.

Quando si scioglie più volte nell'acqua l'acido di-protocatecico grezzo e si estrae ogniqualvolta per mezzo di etere, si arriva alla una quantità relativamente piccola di acido quasi puro, ma tuttavia colorato. Per questa ragione non ne preparai allora dei derivati e non lo sottomisi all'azione delle basi. Per conseguenza

[1] Bull. soc. chim., III, 31, pag. 920.

l'autore sbaglia completamente, se egli ammette ch'io abbia proposto o raccomandato per la preparazione dell'anilide il metodo da lui in modo così strano adoperato. Difatti, non ne ho nemmeno parlato.

E sbaglia un'altra volta, se egli mi attribuisce di avere preparato in questo modo l'anilide, perchè con analoga reazione io abbia preparato anche l'anilide gallica. Ma tutto al contrario! Alla fine della nota menzionata (p. 2592) avrebbe potuto trovare l'osservazione, che con tale reazione diretta *non potevo ottenere pura la gallanilide.* La preparai allo stato di purezza soltanto più tardi, servendomi del polisolfito di anilina.

Dopo che Thibault ha scoperto nella mia nota tante cose, che difatti non vi si trovano, è molto singolare ch'egli non menzioni in nessun modo la reazione, che mi condusse facilmente alla protocatecanilide. Per altro questa reazione avrebbe dovuto avere per lui una certa importanza, siccome sta nella più stretta relazione col metodo di preparazione, ora da lui descritto come cosa affatto nuova, cioè l'azione dell'ossicloruro di fosforo sopra una soluzione di acido protocatecico in grande eccesso di anilina.

Nella mia nota del 1882 (p. 2590 in alto) parlo anche dell'acido tetraprotocatecico:

$$C_{28}H_{18}O_{13} = 4C_7H_6O_4 - 3H_2O$$

che prende nascimento nell'azione dell'ossicloruro di fosforo su soluzione eterea di acido protocatecico. In seguito aggiungo (p. 2591 in mezzo) che l'acido tetraprotocatecico, trattato con basi organiche primarie, si comporta come altre polianidridi di ossiacidi aromatici dovute all'azione dell'ossicloruro. Con ammoniaca o con anilina si trasforma facilmente in amide o anilide corrispondenti.

Si vede che questo modo di formazione è presso a poco quello ora proposto da Thibault, con la differenza che nel caso mio il meccanismo della reazione è ben chiaro e trasparente, mentre lo stesso non si può dire del metodo raccomandato di Thibault. La formazione dell'acido tetraprotocatecico e la sua decomposizione per mezzo dell'anilina sono delle reazioni ben nette; con buon rendimento danno dei prodotti greggi poco colorati e di facile purificazione. Dall'altra parte si prescrive l'azione dell'ossicloruro di

fosforo sopra la soluzione dell'acido protocatecico in un grande eccesso di anilina e quindi il riscaldamento della massa a 120° sino a completa eliminazione dell'acido cloridrico formato. Queste operazioni condurranno di certo a non pochi prodotti secondarii p. e. le differenti fosfanilidi.

Egli è evidente che qui non si tratta semplicemente di eliminazione di una molecola di acqua da protocatecato di anilina, in tanto che si può ammettere la persistenza di questo sale nella soluzione mista. Non dubito che per mezzo dell'ossicloruro di fosforo si possa raggiungere l'eliminazione di acqua dal sale di anilina, ma nelle condizioni in cui sperimenta Thibault la reazione deve essere più complessa.

Potrebbe darsi benissimo che la nuova reazione proposta adesso non fosse altro che una modificazione un po' complicata del processo, che io avevo impiegato molti anni addietro.

Firenze, Istituto di Studi superiori.

Sopra la passività del nickel [1].

Nota di M. G. LEVI.

(Giunta il 24 settembre 1904)

Mentre la passività del ferro è stata ed è tuttora l'oggetto di numerose ricerche tanto che ormai v'è un'abbondante letteratura sull'argomento [2], non si può dire altrettanto della passività degli

[1] Il presente lavoro fu eseguito durante il semestre estivo 1903 nell'Istituto di Chimica-fisica e di Elettrochimica del Politecnico di Karlsruhe diretto dal chiarissimo Professore Max Le Blanc. Esso fu già pubblicato in tedesco con l'intestazione: « M. Le Blanc und Mario G. Levi · Ueber die passivität des Nickels » nel Boltzmann — Festschrift edito da J. A. Barth nel Marzo 1904 (pag. 183-195) e viene soltanto ora pubblicato in italiano per cause indipendenti dalla mia volontà. Mi è grato in quest'occasione di esprimere ancora pubblicamente al chiarissimo Prof. Le Blanc che mi vanto di aver avuto a Maestro, i sensi della più viva ed affettuosa riconoscenza per il suo cortese e benevolo interessamento verso me ed i miei lavori durante il mio soggiorno a Karlsruhe ed ultimamente per avermi data facoltà di pubblicare il presente lavoro in italiano sotto il solo mio nome. Alla memoria pubblicata in tedesco ho fatto in italiano soltanto poche aggiunte.

[2] Gli ultimi lavori apparsi sulla passività del ferro sono dovuti a:
A. Finkelstein: Zeitschr. f. phys. Chem., 39, pag. 91, 1903.
C. Fredenhagen: Zeitschr. f. phys. Chem., 43, pag. 1, 1903.
M. Mugdan: Zeitschr. f. Elektroche. 9, pag. 442, 1903.

altri metalli ed in ispecial modo del nichel per il quale il fenomeno è stato pochissimo studiato.

Il primo lavoro riguardante la passività del nichel è dovuto a Nicklès e comprende alcune ricerche sopra la passività del nichel e del cobalto [1]. Secondo quest'autore i due metalli acquistano immersi nell'acido nitrico fumante una passività solo di breve durata a meno che essi non sieno stati in precedenza riscaldati sopra una fiamma ad alcool o sopra un fuoco a carbone fino ad imbrunimento; allora la passività diventa stabile. In tutti due i casi essi si dimostrano un po' meno negativi del ferro; anche in acido nitrico comune essi diventano passivi e possono per contatto render passivo anche il ferro immerso in quest'acido.

Per quanto mi consta, nient'altro di importante è stato fatto sull'argomento fino all'anno 1900,in cui apparve il ben noto lavoro di Hittorf sulla passività dei metalli [2]. Anche qui però sopra l'argomento speciale della passività del nichel si trovano soltanto poche cose. L'Hittorf misurò la forza elettromotrice dei seguenti elementi.

		Prima della chiusura del circuito	Qualche tempo dopo la chiusura
Ni / soluz. di $NaNO_3$ / ,soluz. di H_2CrO_4,	Pt /	Volt 1,48	Volt 1,16
Ni / soluz. di $K_2Cr_2O_7$, / »	Pt /	» 0,85	» 0,27
Ni / soluz. di $NaC_2H_3O_2$, / »	Pt /	» 1,44	» $<$ 0,27
Ni / soluz. di Na_2SO_4, / »	Pt /	» 1,54	» $<$ 0,27

La letteratura si trova in questi lavori ampiamente raccolta. Vedi poi anche il lavoro di Haber e Bruner: Das Kohlenelement, eine Knallgaskette (Zeitschr. f. Elektroch., X, pag. 697, 1904.

Per quanto riguarda la passività dei metalli in generale, vedi anche i recenti lavori di:

Muthmann e Fraunberger: Chem. C. Bl. 1904, II, pag. 972.
W. J. Müller: Zeitschr. f. phys. Chem., 48, pag. 577, 1904.
» Phys. Zeitschr., 5, 413.
» Zeitschr. f. Elektroche, X, 518, 1904.
O. Sackur: Chem. Zeit., 1904, pag. 954.
» Zeitschr. f. Elektroche, X, 841, 1904.
M. Le Blanc: Zeitschr. f. Elektroche, XI, 8, 1905.

Alcuni di questi lavori comparvero durante la stampa della presente nota; non me ne occupò quindi per ora come sarebbe necessario riserbandomi di farlo in una prossima pubblicazione.

(1) Compt. rend., 37, pag. 284, 1853. Vedi anche St. Edme: C r. 106, pag. 1079 1888.

(2) Zeitschr. f. phys. Chem., 34, pag. 386, 1900.

Se si aumenta la forza elettromotrice del circuito inserendo una nuova forza elettromotrice sufficientemente forte, il nickel non più in soluzione bensì esso diventa passivo e ad esso si sviluppa ossigeno. Hittorf è d'opinione che il nichel possa diventare passivo soltanto in soluzioni di sali ossigenati.

Questo è presso a poco tutto quello che si sa sopra la passività del nichel. Si trovano anche nei trattati di Elettrometallurgia e di Galvanoplastica dei dati secondo i quali il nickel adoperato come anodo non si scioglie in tutte le condizioni quantitativamente secondo la legge di Faraday e si fa a tale proposito distinzione tra anodi di nichel laminato e di nichel fuso (1). Scegliendo opportunamente la densità anodica di corrente si può in queste elettrolisi tecniche permettere la formazione di una determinata quantità di acido che serve a neutralizzare gli alcali che si formano al catodo e ad impedirne l'azione nociva. Infine ricordo ancora alcune esperienze di Hr. Schick eseguite nel laboratorio di Karlsruhe e pubblicate nella memoria di Le Blanc e Schick sopra l'elettrolisi con correnti alternate (2). Da queste esperienze risulta che il nichel in soluzioni di acido solforico, cianuro potassico e solfato sodico per una certa densità di corrente è inattivo.

È per consiglio del Prof. Le Blanc ch'io intrapresi uno studio sistematico sopra questo interessante comportamento del nichel con due principali scopi; primo esaminare questo comportamento di fronte a soluzioni diverse, variando densità di corrente, temperatura e concentrazione e secondo, vedere se anche per il nichel come già per il piombo, fosse stato possibile portare un po' di luce sul fenomeno generale della passività giovandomi delle esperienze e degli studi fatti nello stesso laboratorio del Prof. Le Blanc sopra il così detto processo di Luckow di cui accennerò più tardi (3).

Io adoperai per tutte le mie esperienze degli elettrodi di lamina di nichel cilindrato fornito dalle « Vereinigte Nickelwerke » di Schwerte; il contenuto in nichel era circa il 99 %. Le elettrolisi venivano eseguite in un bicchiere ad orlo rotondo chiuso da un tappo; attraverso fori praticati nel tappo stesso passavano dei

(1) W. Pfannhauser, Elektroplattierung, pag. 367, 1900.
(2) Zeitschr. f. phys. Chem., 46, 233, 1903.
(3) Le Blanc und Bindschedler — A. Isemburg — G. Just: Zeitschr. f. Elektroche, pag. 255, 1902; 9, pagg. 275 e 547, 1903.

grossi fili di rame che sostenevano gli elettrodi per mezzo di piccoli morsetti. La superficie anodica unilaterale immersa nel liquido era circa 12 cmq., l'anodo si trovava sempre in mezzo a due catodi equidistanti (3 cm).; nella maggior parte delle esperienze un diaframma Pukall perfettamente lavato separava lo spazio anodico dal catodico. Quando si trattava di soluzioni di sali neutri, la soluzione catodica veniva mantenuta il più possibile neutra facendovi gocciolare attraverso apposito foro praticato nel tappo una soluzione dell'acido relativo al sale adoperato; alcune goccie di soluzione alcoolica di fenolftaleina servivano per lo più da indicatore: questa neutralizzazione veniva fatta allo scopo di impedire la migrazione all'anodo degli OH' formatisi.

La soluzione veniva sempre tenuta agitata per mezzo di una lenta corrente d'idrogeno cosicchè l'atmosfera della cella elettrolitica era quasi assolutamente priva d'aria. Un opportuno voltametro a rame il cui catodo veniva pesato su bilancia d'analisi permetteva di misurare la quantità di elettricità passata; erano disposti nel circuito anche un adatto amperometro ed un voltmetro per conoscere la tensione agli elettrodi. Per lo più si continuava l'elettrolisi fino a che venivano separati circa 80-100 mgr. di rame nel voltametro. Finita l'elettrolisi l'anodo di nichel di peso noto veniva accuratamente lavato con acqua distillata e con alcool, asciugato con precauzione sopra una fiamma e pesato. La perdita in peso dell'elettrodo è sempre espressa in $^0/_0$ di quella che si avrebbe dovuto avere secondo i dati del voltametro a rame.

I.

1) *Esperienze con soluzioni all'1,5 % contenenti un solo elettrolita, alla temperatura ambiente e a determinata densità anodica di corrente.*

Elettrolita	$D_{Anod.}$ (Amp./dmq.)	perdita in peso dell'anodo espressa in %	tensione agli elettrodi in Volt
$NaCl$	0,5	100	2,1
$CuCl_2$	0,5	100	1,1
$NaClO_3$ (1)	0,5	8	4,2
$NaNO_3$	0,5	5	3,15
$Ba(NO_3)_2$	0,5	0	4,5
$Cu(NO_3)_2$	0,5	1	2,7
Na_2SO_4	0,5	2	3,6
$(NH_4)_2SO_4$	0,5	2	3,2
$MgSO_4$	0,5	3	3,8
$NiSO_4$	0,5	2	3,6
Na_2CO_3	0,5	0	3,8
KOH	0,5	0	2,15
$(NH_4COO)_2$	0,5	7	2,8
$NaCH_3COO$	0,5	45	4,6
»	0,42	63	4,8
»	0,32	42	4,1
$HgCl_2$	0,15	101	7,7
senza diaframma { KCN (sol. 2 N)	0,75	100	1,0
{ H_2SO_4 (» 1 N)	1,0	100	0,5
KI	0,5	101	3,2
KBr	0,5	102	2,9

Dai risultati ottenuti si vede subito come il nichel in condizioni ordinarie si scioglie quantitativamente secondo la legge di Faraday in soluzioni contenenti sali alogenici, KCN, e H_2SO_4, nelle altre rimane praticamente indisciolto.

Una eccezione è data dalla soluzione di acetato sodico in cui si scioglie una quantità di nichel che è circa il 50 % della teorica.

(1) Il sale e l'acido cloridrico adoperato per la neutralizzazione al catodo contenevano una traccia di cloruro.

Questa soluzione era anche interessante perchè i risultati che ottenevano con essa in esperienze diverse erano molto oscillan cosa che in generale non accadeva per le soluzioni degli altri el troliti. Studiando queste variazioni un po' più da vicino potei scontrare che nelle soluzioni di acetato sodico, la maggiore o i nore attività del nichel dipende dal trattamento a cui è stato s toposto l'elettrodo prima dell'elettrolisi e dalle condizioni fisi della sua superficie.

2) *Esperienze con soluzione di acetato sodico all'1,5 %, a tem ratura ordinaria e con densità di corrente* $D_A = 0,5$ *a per dmq.*

Condizioni dell'anodo	Perdita in peso
Nuovo, liscio.	0
Adoperato prima come anodo in una soluzione di NaCl nella quale era stata superficialmente attaccato; poi lavato con acqua ed alcool, asciugato ed usato come anodo	64
Nuovo, arroventato in corrente d'idrogeno e lasciato poi raffreddare pure in atmosfera d'idrogeno .	2
Lo stesso dopo essere stato attaccato per elettrolisi in soluzione di NaCl	67
Lo stesso anodo dopo essere stato lasciato a sè all'aria in un cassetto sopra un vetro d'orologio per 24 ore	4
Lo stesso dopo nuovo attacco in soluzione di NaCl .	86
Lo stesso lasciato 10 giorni a sè e poi arroventato in corrente di idrogeno	0
Nuovo, liscio.	10
Lo stesso fregato fortemente con carta a smeriglio	30
Lo stesso battuto fortemente con un martello, poi lavato con H_2SO_4 diluito, acqua ed alcool . .	56

Il nichel mostra quindi evidente la tendenza a diventare sivo quando venga lasciato a sè per qualche tempo. Lo stess nomeno, come è noto, è stato osservato per il cromo.

Nella tabella 1ª è anche notevole il fatto che l'attività o l'

tività del nichel (nei limiti dei casi esaminati) è dipendente soltanto dalla natura dell'anione e non da quella del catione; così per es il nichel si mostra inattivo in tutte le soluzioni di nitrati, anche in quelle di metalli che sono molto più nobili del nichel come per es. il rame. Questo fenomeno m'indusse a provare se una lamina di nichel nuovo lasciata lungo tempo immersa in soluzioni di *solfato di rame* e di *nitrato d'argento* (ambedue al 2 %) subisse e producesse alcuna alterazione. Infatti le lamine lasciate in queste soluzioni per 30 ore rimasero completamente inalterate e non accennarono a perdita di peso. Invece in una soluzione al 2 % di *cloruro di rame*, come era prevedibile, la lamina di nichel subì una perdita di peso di 12 mgr. e si ebbe la formazione di un composto verde cristallino che si depositò dalla soluzione. Notai la presenza di cloruro rameoso e l'assenza di rame metallico; non credetti opportuno di studiare più da vicino il composto formatosi.

Un solo catione sembra avere influenza sull'attività del nichel ed è l'idrogenione. Infatti il nichel in acido solforico normale per una densità di corrente di 1 Amp. passa quantitativamente in soluzione mentre rimane indisciolto in soluzione di altri solfati anche più concentrate e per densità di corrente anche di 0,5 Amp.

3) *Influenza della temperatura*: soluzioni all'1,5 % — $D_A = 0,5$ Amp. per dmq. Le esperienze furono sempre eseguite in questo modo: una lamina di nichel nuovo serviva prima da anodo in una determinata soluzione alla temperatura ambiente e poi nella stessa soluzione rinnovata a 80°.

Elettrolita	temperatura	perdita di peso dell'elett. %	tens. agli elettrodi in Volt.
Na_2SO_4	ambiente (ca 25°)	3	3,8
»	80°	100	2,4
»	ambiente	2	3,6
»	80°	98	2,4
$(NH_4)_2SO_4$	ambiente	2	3,2
»	80°	98	2,2
$MgSO_4$	ambiente	3	3,8
»	80°	100	2,6
$NiSO_4$	ambiente	2	3,6
»	80°	90	2,2

$NaNO_3$	ambiente	5	3,15
»	80°	88	2,3
$Ba(NO_3)_2$	ambiente	0	4,5
»	80°	75	3,1
$Cu(NO_3)_2$	ambiente	1	2,7
»	80°	90	1,7
KoH	ambiente	0	2,1
»	80°	0	2,1
$NaCH_3COO$	ambiente	31	4,2
»	80°	33	2,5
$(NH_4COO)_2$	ambiente	7	2,8
»	80°	9	2,6
$NaClO_3$	ambiente	8	4,2
»	80°	100	2,6

L'aumentare della temperatura favorisce quindi il passaggio dallo stato passivo in attivo, la trasformazione del metallo (se così si vuol chiamarla) da nobile in ignobile, il che coincide perfettamente con le osservazioni già fatte per altri metalli [1]. Soltanto in soluzione di KOH il nichel è completamente passivo anche a 80°; in soluzioni di acetato sodico e di solfato ammonico esso conserva anche a 80° la parziale passività che mostra alla temperatura ambiente.

È da notare ancora che a 80° specialmente nelle soluzioni di solfati si notò durante l'elettrolisi la formazione di un precipitato nero abbastanza aderente all'anodo; questo precipitato raccolto, lavato e trattato con HCl sviluppava cloro; evidentemente quindi si trattava di un perossido di nickel. In soluzione di potassa e di ossalato ammonico non si aveva la formazione di questo precipitato.

Un'esperienza fatta con nickel preparato da me elettroliticamente (l'aspetto era un po' granuloso) e con soluzione di Na_2SO_4 all'1,5 % diede per $D_A = 0,5$ Amp. una perdita in peso del 10 % alla temperatura ambiente e del 100 % a 80°, quindi risultati pressochè eguali a quelli ottenuti con l'altro nickel.

[1] Vedi a questo proposito anche le ricerche di W. A. Hollis sopra la passività dei metalli in relazione col tempo e con la temperatura dalle quali risulta esistere per ogni metallo una temperatura critica al di sopra della quale la passività sparisce, Chem. C. Bl., 1904, II, pag. 818.

4) *Influenza della densità di corrente:* Le esperienze in H_2SO_4 ed in KCN vennero eseguite senza diaframma e con gli elettrodi distanti 1,5 cm. circa.

Elettrolita	D_A (Amp./dmq.)	% nickel sciolto	tensione agli elettrodi
Soluz. KCN 2 n.	0,75	100	1,1
»	4,7	64	2,6
Soluz. H_2SO_4 1 n.	1,0	100	0,5
»	1,88	100	0,9
»	2,8	99	1,0
»	3,3	88	1,0 - 2,5
»	3,7	69	1,0 - 2,6
»	5,4	12	1,2 - 2,7
»	7,4	4,5	2,6
»	8,7	3,5	2,7
Soluz. Na_2SO_4 1,5 % a 80°	0,5	100	2,4
»	3,5	90	6,1
»	5,0	58	7,4

Nelle esperienze con $D_A = 3,3 - 5,4$ in acido solforico normale, l'aumento della tensione agli elettrodi indicata nella tabella non avvenne gradatamente, ma improvvisamente dopo alcuni minuti di elettrolisi; contemporaneamente all'aumentare della tensione agli elettrodi si aveva un vivo sviluppo d'ossigeno che prima non c'era. Questo significava che nei primi minuti il metallo passava in soluzione quantitativamente e che poi improvvisamente diventava inattivo. Un'esperienza eseguita interrompendo a tempo opportuno il circuito nel voltametro a rame confermò pienamente quell'idea. Il comportamento del nickel è quindi in questo caso diverso da quello del nichel stesso nelle soluzioni di acetato sodico per le quali durante tutta l'elettrolisi si aveva un moderato sviluppo d'ossigeno ed una tensione agli elettrodi abbastanza costante mentre circa il 50 % della quantità teorica di nichel passava in soluzione: in questo caso cioè, a differenza di quello che accade per le soluzioni solforiche sopra ricordate, si ha soluzione di metallo e sviluppo d'ossigeno come fenomeni contemporanei e non come fenomeni successivi.

5) *Influenza della concentrazione:* Furono eseguite esperienze con soluzioni di Na_2SO_4 all'1,5 %, al 7 % e al 0,14 % con $D_A = 0,5$ Amp. alla temperatura ambiente e ad 80°; le differenze di concentrazione si dimostrarono senza influenza alcuna sui risultati.

II.

Esperienze con miscugli di elettroliti.

Il concetto direttivo di queste esperienze fu il seguente: nel processo di Luckow (già ricordato in principio di questo lavoro) per la preparazione elettrolitica di composti difficilmente solubili, si adopera come elettrolita una soluzione la quale contiene oltre al sale del residuo acido che si desidera un altro sale indifferente il cui anione forma col metallo costituente l'anodo un composto facilmente solubile. Se per es. si vuol preparare del cromato di piombo, si elettrolizza una soluzione di cromato sodico e clorato (oppure nitrato, acetato ecc.) sodico con elettrodi di piombo; in questo caso il piombo va quantitativamente in soluzione e si forma ad una certa distanza dall'anodo pure quantitativamente un bel precipitato di giallo cromo che sembra rotolare giù dall'anodo mentre questo rimane perfettamente liscio. In soluzione di cromato sodico puro non passa in soluzione neanche traccia di piombo, nè si forma alcun precipitato nel liquido, soltanto l'elettrodo si ricopre di uno strato di sostanza molto aderente mentre nello stesso tempo si ha sviluppo d'ossigeno. In clorato sodico puro il piombo passa in soluzione quantitativamente e non si ha naturalmente formazione di alcun precipitato. Il comportamento passivo del piombo e rispettivamente di altri metalli in queste elettrolisi è quindi da attribuire alla formazione di uno strato aderente di sostanza insolubile che ricopre l'anodo metallico. La passività può in questi casi esser sempre evitata aggiungendo una quantità bastante di un opportuno sale indifferente perchè così si impedisce che il precipitato aderisca all'anodo ed il precipitato stesso si forma ora quantitativamente.

Un fatto notevole è che se la concentrazione dei cromationi nell'esempio sopra citato è piccola in rapporto a quella per es. dei clorationi, la formazione del cromato di piombo avviene facil-

nente e l'anodo di piombo rimane liscio; se invece questa concentrazione aumenta, si verificano mano mano dei fenomeni secondari che disturbano il processo, il precipitato rimane sempre più facilmente aderente all'anodo, si forma del perossido di piombo ed il rendimento elettrochimico diventa sempre peggiore. Lo schiarimento del fenomeno dato da Le Blanc e Bindschedler è il seguente: all'anodo si formano Pb-ioni i quali si uniscono coi cromationi che si trovano immediatamente vicini; se la concentrazione dei cromationi è forte, quelli di essi che furono adoperati possono venir subito sostituiti per migrazione. Quindi la formazione del precipitato di giallo-cromo avviene in immediata vicinanza dell'anodo ed il precipitato stesso rimane aderente all'elettrodo. Conseguentemente viene impedita la ulteriore formazione di Pb-ioni e si sviluppa ossigeno il quale trasforma in $Pb^{\cdots\cdot}$ le traccie di $Pb^{\cdot\cdot}$ presenti; i $Pb^{\cdots\cdot}$ danno con gli OH' perossido di piombo. Se invece la concentrazione dei cromationi è piccola, quelli di essi che sono vicini all'anodo vengono rapidamente utilizzati e non possono venire rapidamente come prima sostituiti; nel primo istante si deve anche qui formare un leggero strato di cromato e di perossido il quale però, come è dimostrato da esperienze speciali, viene subito distrutto; in breve tempo si ha un accumulo di Pb-ioni all'elettrodo ed il precipitato si forma soltanto là dove questi s'incontrano coi cromationi cioè ad una certa distanza dall'anodo. Le stesse considerazioni valgono oltrechè per il giallo-cromo, anche per la biacca di piombo.

Io ho cercato di provocare per il nickel fenomeni analoghi. Se il nichel si comporta passivamente in un determinato elettrolita e questa passività è dovuta alla formazione di un precipitato, di un deposito, si dovrebbe aspettarsi, secondo quanto avviene nel processo Luckow, che aggiungendo un elettrolita nel quale il nichel passi in soluzione all'anodo quantitativamente formando un composto solubile, anche qui si dovesse avere soluzione quantitativa-ma contemporaneamente un precipitato di composto di nichel difficilmente solubile rotolasse giù dall'anodo.

Riporto ora i risultati di una serie di esperienze fatte con miscugli di elettroliti. Queste esperienze sono eseguite come le precedenti in soluzioni diluite perchè in queste il fenomeno di Luckow avviene più evidentemente. La densità di corrente fu sem-

pre 0,5 Amp. per dmq.; la temperatura sempre quella ambiente meno in pochi casi indicati.

1) Soluzione all'1,5 % di cui l'80 % in peso di NaCl e il 20 % di Na_2CO_3. Tensione agli elettrodi 2,7 Volt. Il metallo andò quantitativamente in soluzione; contemporaneamente si formò nello spazio anodico un precipitato di carbonato di nichel (che non esaminai accuratamente) che si staccò netto dall'anodo.

2) Soluzione all'1,5 % di cui 90 % NaCl e 10 % KoH. Tensione 1,9 Volt. Il metallo andò quantitativamente in soluzione; dall'anodo si staccò un precipitato di idrato di nichel.

3) Soluzione all'1,5 % di cui 80 % NaCl e 20 % Na_2SO_4. Tensione 1,9 Volt. Il metallo andò quantitativamente in soluzione senza che si formasse traccia di precipitato; l'anodo rimase completamente liscio. Lo stesso risultato ottenni con le seguenti soluzioni.

4) Soluzione all'1,5 % di cui 20 % NaCl e 80 % $NaNO_3$. Tensione 2,6 Volt.

5) Soluzione all'1,5 % di cui 20 % KBr e 80 % $NaNO_3$. Tensione 2,7 Volt.

6) Soluzione all'1,5 % di cui 20 % NaCl e 80 % $NaClO_3$. Tensione 3,0 Volt. Anche per una densità di corrente di 5 Amp. per dmq. non fu osservato all'anodo alcuno sviluppo d'ossigeno, quindi pare che il nichel anche per densità così forte vada quantitativamente in soluzione.

7) Soluzione all'1,5 % di cui 95 % Na_2SO_4 e 5 % $(NH_4COO)_2$ a 80°. L'80 % del nichel teorico passò in soluzione e si ebbe contemporaneo sviluppo d'ossigeno; si notarono minime traccie di un precipitato aderente all'anodo; nessun precipitato nella soluzione.

Mentre le esperienze in Na_2CO_3 e KOH considerate dal punto di vista del fenomeno Luckow lasciano adito alla possibilità che in questi elettroliti la passività sia dovuta alla formazione di uno strato aderente all'anodo, si deve invece escludere quest'ipotesi per le altre soluzioni.

A questa conclusione sono già arrivati altri sperimentatori per altri metalli e per altra via [1].

[1] Ricordo che recentemente R. Ruer (Zeitschr. f. phys. Chem., 44, pag. 110, 1903) propende per l'ipotesi di un ossido.

La questione del come si possa spiegare il fenomeno della passività dei metalli è stata sollevata più volte in questi ultimi tempi.

Le esperienze che ho riportate mi pare portino sempre più al convincimento che i fenomeni di passività sono assai spesso puri e semplici fenomeni di velocità di reazione; quest'idea è stata già esposta dal Le Blanc parecchi anni or sono come si può vedere dall'articolo da lui pubblicato sopra « la velocità di formazione degli ioni e la trasformazione dei metalli ignobili in nobili » nel Zeitschr. f. Elektroch., Vol. 6⁰ pag. 472, 1899-900 (¹).

Noi conosciamo una quantità di reazioni la cui velocità varia non solo col variare della temperatura ma anche per aggiunta di sostanze apparentemente indifferenti; appunto in questi ultimi tempi si son fatte notare molte di queste influenze catalitiche (²). Noi sappiamo inoltre che esiste una folla di reazioni le quali procedono con velocità così moderata che se ne può comodamente seguire il corso. Non sarebbe dunque strano che in via eccezionale si dovesse trovare pei metalli una velocità di formazione di ioni praticamente sempre infinitamente grande?

Mi pare che i fenomeni compresi sotto il nome di « passività » nel caso del nichel ed in casi analoghi (per es. il caso del platino che non si scioglie anodicamente in soluzione di KCN mentre dalle ricerche di F. Glaser (³) risulta che nella stessa soluzione si scioglie con sviluppo di idrogeno) si possano tutti senza alcuna difficoltà considerare come casi in cui la velocità di formazione degli ioni è troppo piccola ed i fatti appoggiano quest'idea. L'aumento di potenziale osservato all'anodo durante l'elettrolisi e lo sviluppo d'ossigeno (evidente perchè la legge di Faraday deve essere sempre soddisfatta) sono la necessaria conseguenza di una troppo piccola produzione di ioni da parte del metallo; questo si comporta più *nobilmente* di quello che competerebbe alla sua propria natura.

Mi pare che nessuna osservazione o esperienza sia stata fatta,

(¹) Vedi anche Le Blanc — Lehrb. d. Elektroche: III Aufl.: pag. 237.

(²) Ricordiamo in modo speciale la catalisi in sistemi inomogenei. Vedi K. Drueker: Zeitschr. f. phys. Chem., 36, 173, 1901 e L. Wöhler: Berl. Berichte, 36, 3498, 1903. Quest'ultimo trovò che l'ossidulo di platino povero d'acqua difficilmente solubile, si scioglie molto più rapidamente in HCl se si aggiungono traccie di cloruro platinoso come catalizzatore.

(³) F. Glaser: Zeitschr. f. Elektroche, 9, 11, 1903.

la quale contraddica a quest'ipotesi. Della presenza di strati di gas agli elettrodi bisogna naturalmente tener conto ma considerarla come causa della passività, mi pare manchi di qualsiasi fondamento. Invece il ricondurre la passività ad un caso di piccola velocità di formazione di ioni porta con sè il vantaggio che un fenomeno oscuro viene spogliato del suo carattere misterioso e viene a rappresentarci un caso speciale, strano ed interessante finchè si vuole, nello studio delle velocità di reazione.

Come più sopra ho esposto, la velocità di formazione degli ioni viene aumentata fra l'altro per l'aggiunta di cloro- e idrogeno-ioni. Mi parve interessante di determinare la quantità necessaria di questi per far passare il metallo quantitativamente in soluzione ad una determinata densità di corrente. Trovai che una soluzione all'1,5 % di cui il 95 % di Na_2SO_4 e il 5 % di NaCl con 0,5 Amp. per dmq. scioglie ancora quantitativamente il nichel, mentre col 98,6 % di Na_2SO_4 e 1,4 % di NaCl passò in soluzione poco più del 10 % di nichel.

Potrebbe sorgere l'idea che se una elettrolisi dura lungo tempo, l'azione dei cloroioni diminuisca man mano che la soluzione si arricchisce in nichel; questo però non avviene. Io elettrolizzai una soluzione all'1,5 % di cui il 93 % di Na_2SO_4 e il 7 % di NaCl cioè una soluzione contenente nei 60 cc. di cui il diaframma anodico era capace soltanto gr. 0,060 di NaCl e cioè gr. 0,0037 di cloroioni supponendo la dissociazione completa: continuai l'elettrolisi per alcune ore finchè la perdita in peso dell'anodo fu di gr. 0,373 ed il nichel passò sempre quantitativamente in soluzione. La soluzione catodica aveva la stessa composizione dell'anodica e fu mantenuta neutra facendovi gocciolare dell'H_2SO_4. Sarebbe stato più opportuno adoperare al catodo una soluzione di Na_2SO_4 solo, per non avere migrazione di Cl' all'anodo, ma basta un piccolo calcolo a dimostrare che in ogni modo non possono essere migrati all'anodo più di gr. 0,022 di cloroioni; cosicchè in tutto si avevano in soluzione gr. 0,059 di cloroioni di fronte ad almeno gr. 0,31 di nichelioni tenendo conto anche della migrazione di questi. Quindi di fronte a due cloroioni si avevano più di sei nichelioni bivalenti. Con quest'esperienza si distrugge la possibile obiezione che il nichel passasse in soluzione soltanto finchè c'era possibilità

stechiometrica della formazione di un composto doppio fra cloruro sodico e sale di nichel.

L'aggiunta di H_2SO_4 influisce molto meno di quella del cloruro: una soluzione contenente 1,5 % di Na_2SO_4 e 1 % di H_2SO_4 con 0,5 Amp. per dmq. non scioglie che il 10 % scarso della quantità teorica di nichel; soltanto col 2 % di H_2SO_4 si ha soluzione quantitativa. Questo fatto è in accordo con le esperienze precedenti perchè appunto si era osservato che in quelle soluzioni nelle quali durante l'elettrolisi il nickel si dimostrava inattivo e quindi cresceva continuamente l'acidità nello spazio anodico, ciononostante il metallo manteneva la sua passività durante il breve tempo dell'esperienza.

Una misura di potenziale tra un anodo di nichel nuovo in soluzione di $NiSO_4$ ed un elettrodo a cadmio dimostrò che la differenza di potenziale era costante anche dopo aggiunta di NaCl; pare quindi che per correnti così deboli la velocità di formazione degli ioni in soluzione di solfato sia ancora abbastanza grande.

Riporto infine ancora alcune esperienze eseguite allo scopo di osservare l'eventuale influenza dei non elettroliti in queste elettrolisi. L'aggiunta di zucchero (1 % fino a 10 % in soluzione all'1,5 % di NaCl alla temperatura ambiente — 1 % ad una soluzione all'1,5 % di Na_2SO_4 alla temperatura ambiente e a 80°) come anche quella di acetone (1 % a soluzione all'1,5 % di NaCl o di Na_2SO_4 alla temperatura ambiente sempre con 0,5 Amp. per dmq.) si dimostrarono senza influenza.

Invece in una soluzione all'1,5 % di Na_2SO_4, l'aggiunta di 1 % di urea alla temperatura ambiente fece sì che 26 % di nichel passarono in soluzione. È possibile che questa accelerata formazione di ioni sia dovuta a prodotti di scomposizione dell'urea formatisi durante l'ettrolisi.

Intendo di continuare queste ricerche estendendole ad altri metalli e di raccogliere poi in un lavoro riassuntivo tutto quanto riguarda i fenomeni di passività.

Padova, settembre 1904.

Sulla miristicina.

Nota II di ENRICO RIMINI.

In continuazione alle ricerche pubblicate lo scorso anno [1] riporterò nella presente nota il risultato dello studio intorno alla azione dell'acido nitroso sull'isomiristicina.

Anzitutto ho cercato di trovare condizioni migliori nelle quali si possa, da un composto a catena laterale non satura, ottenere il rispettivo nitrosito.

Come è noto dalle esperienze di quanti ebbero ad occuparsi di tale argomento, la formazione del nitrosito suole essere accompagnata dalla produzione di notevoli quantità di resine, le quali rendono malagevole la purificazione del prodotto ricercato e talvolta, come ebbi già ad accennare nella memoria precedente, impediscono, nel caso dei nitrositi allilici, di ottenere allo stato puro i loro prodotti isomeri.

Si ovvia a questo inconveniente operando come segue: si scioglie la sostanza, anzichè in acido acetico od etere petrolico, in otto parti di etere solforico, si aggiunge una soluzione di nitrito sodico al 15 % in quantità tale che per ogni molecola del prodotto si abbiano quattro molecole di nitrito e dopo aver bene raffreddato con ghiaccio la miscela vi si fa cadere goccia a goccia, per mezzo di una buretta, la quantità di acido solforico diluito necessaria per decomporre il nitrito.

Dopo dodici ore di riposo nel limite di separazione degli strati etereo ed acquoso, si ha il nitrosito in grumetti bianco citrini, perfettamente esenti da resina tanto che basta decantare lo strato etereo, lavare con acqua, filtrare e lavare su filtro successivamente con alcool ed etere per avere il prodotto pronto per l'analisi, con un rendimento che oscilla intorno all' ottanta per cento del calcolato.

Il *nitrosito* di *isomiristicina* così preparato fonde con decomposizione a 130°-131°.

Gr. 2246 di sostanza diedero cc. 20,1 di azoto misurati ad 11° e 756 mm. di pressione.

[1] Enrico Rimini, Sulla miristicina, nota I, Gazz. chim. ital., t. XXXIV, p. II, pag. 281.

In cento parti:

Calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O_6$	Trovato
N = 10,44	10,61

Lasciando evaporare lentamente in una bevuta l'etere, che fu decantato insieme al liquido acquoso della precedente operazione, si osserva la separazione di masse lamellari cristalline, di colore giallastro, poco solubili nell'alcool dal quale cristallizzano in lamine splendenti, giallo-aranciate che fondono con leggera decomposizione a 147°. Una determinazione di azoto dimostrò trattarsi del *nitrosato dell'isomiristicina*, la cui formazione si spiega ammettendo che per azione dell'ossigeno atmosferico, l'anidride nitrosa sciolta nell'etere si sia convertita in ipoazotide, la quale a sua volta abbia reagito sull'isomiristicina sfuggita all'acido nitroso.

Infatti la produzione del nitrosato viene agevolata facendo passare una corrente di ossigeno nella soluzione eterea.

Gr. 0,2614 di sostanza diedero cc. 22,2 di azoto misurati a 14° e 758 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O_7$	Trovato
N = 9,85	9,96

Il nitrosito di isomiristicina, sospeso in alcool, reagisce colla piperidina con sviluppo gassoso e se si riscalda leggermente a bagno maria sino a soluzione completa, poi si versa in molta acqua, si ottiene un liquido lattiginoso che filtra limpido solo dopo lungo riposo. Dalle acque alcaline filtrate, di colore giallognolo, per aggiunta di acido acetico o per azione di una corrente di anidride carbonica, si separa un precipitato voluminoso giallo non molto solubile in alcool dal quale cristallizza in lunghissimi aghi setacei giallo oro che fondono a 112°.

L'analisi conduce alla formula $C_{11}H_{11}NO_5$.

Gr. 0,3913 di sostanza diedero cc. 20,4 di azoto misurati a 11° e 752 mm. di pressione.

In cento part :

Calcolato per $C_{11}H_{11}NO_4$	Trovato
N = 5,90	6,10

La soluzione alcoolica di questo prodotto bollita colle quantità calcolate di cloridrato d'idrossilammina, di carbonato sodico ed alcune goccie di soda, perde il suo colore giallo e per distillazione dell'alcool ed aggiunta di acqua si ha un prodotto bianco, molto solubile nell'alcool dal quale si separa in minutissimi aghi che fondono a 158°. Una determinazione di azoto dimostrò trattarsi di *miristicinaldossima.*

Gr. 0,3467 di sostanza diedero cc 21 di azoto misurati a 13° e 761 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_9H_9NO_4$	Trovato
N = 7.17	7,16

La trasformazione in miristicinaldossima, le ricerche anteriori di Angeli e mie [1] sul comportamento del nitrosito di isosafrolo colla piperidina; quelle recenti del Wallach [2] a proposito dei nitrositi di isosafrolo, anetolo e metilisoeugenolo, non lasciano dubbio alcuno sulla costituzione del prodotto giallo sopra descritto il quale deve ritenersi come un *β-nitroderivato dell'isomiristicina* della formula:

$$(O_2CH_2)(OCH_3)C_6H_2 - CH = C(NO^2) - CH_3$$

Ho voluto indagare il comportamento di questo β nitroderivato col bromo, tanto più che sotto questo riguardo non erano state ancora studiate le sostanze di natura analoga ottenute da quelle precedentemente ricordate.

Qualora si faccia reagire una molecola del composto, sciolta in cloroformio, con quattro o più atomi di bromo, sia distillando

(1) Angeli e Rimini, Sopra il nitrosito dell' isosafrolo. Gazz. chim. ital., XXVI, p. I, pag. 7.

Angelo Angeli, Sopra i nitrochetoni e gli ortonitroderivati, Gazz. chim. ital., t. XXX, p. II, pag. 261.

(2) O. Wallach, Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, Leibig's Annalen Band 332, pag. 305.

mediatamente il cloroformio e l'eccesso di bromo, sia lasciando ma a freddo per 12 ore, in entrambi i casi si ha lo stesso ri-ato. Da principio il bromo viene rapidamente assorbito, il li-do diviene giallo rossastro, poi giallo-verdastro ed infine verde; reazione è accompagnata da intenso svolgimento di fumi di do bromidrico, nel distillato si riscontra, col reattivo del Griess, a certa quantità di acido nitroso e dal residuo emanano pro-ti volatili molto irritanti presumibilmente costituiti da bromal-de. Il residuo è bruno, quasi nero, un poco resinoso e bollen-do ripetutamente con alcool e nero animale si ottengono belle inette bianco giallognole, poco solubili in questo solvente e che dono a 160°.

Le determinazioni di azoto e di bromo diedero percentuali e concordano con quelle di un *bibromoderivato.*

I. Gr. 0,5306 di sostanza diedero cc. 18,1 di azoto misurati a P e 755 mm. di pressione.

II. Gr. 0, 3082 di sostanza diedero gr. 0,2947 di Ag Br.

In cento parti:

Trovato

N = 3,97

Br = 40,68

Operando con un eccesso di bromo anzichè in soluzione clo-formica, in soluzione acetica, versando questa in molt'acqua e eliminando l'eccesso di bromo con anidride solforosa, si separa a sostanza polverulenta bianco giallognola, poco solubile in al-ol, purificata dal quale, cristallizza in lamelle bianco-giallognole e all'aspetto, al punto di fusione (160°) ed all'analisi, risultano entiche a quelle ottenute in soluzione cloroformica.

Gr. 0,5054 di sostanza diedero cc. 16,2 di azoto misurati a 20° 748 mm. di pressione.

In cento parti:

Trovato

N = 3,60

Questo secondo modo di preparazione è preferibile al prece-

dente perchè non si hanno vapori irritanti ed inoltre i rendi sono di gran lunga migliori.

Potendo al bromoderivato, di cui si tratta, competere le seguenti formole di costituzione a seconda del luogo chimic cupato dall'alogeno, cioè:

$$\text{I } (O_2CH_2)(OCH_3)C_6Br_2 - CH = C(NO_2) - CH_3$$

$$\text{II } (O_2CH_2)(OCH_3)C_6H_2 - CHBr - CBr(NO_2) - CH_3$$

per le quali si calcolano rispettivamente le seguenti percen

I	II
C = 33.41	33,24
H = 2,27	2,77
N = 3,54	3,52
Br = 40,50	40,30

ho eseguito una combustione nella fiducia di risolvere il c in base alla percentuale dell' idrogeno come quella che delle altre, si prestava allo scopo.

I risultati dell'analisi peraltro, nonostante parlino di renza in favore della formula I possono tuttavia lasciare q dubbio sulla vera risoluzione del problema.

Gr. 0,2838 di sostanza diedero gr. 0.0666 di H_2O e gr. di CO^2.

In cento parti:

	Trovato
C =	33,13
H =	2,60

Era quindi necessario trovare un'altra dimostrazione ch minasse qualsivoglia dubbio. Partendo dal concetto che al l moderivato, il quale non è stabile al permanganato, spetta formula I, era presumibile che esso coll'idrossilammina, a cau suo doppio legame esistente nella catena laterale, dovesse portarsi in modo perfettamente analogo alla *β nitroisomirist*

endosi naturalmente in questo caso come prodotti della reazione *nitroetano* e *bibromomiristicinaldossima*. La esperienza ha attamente confermate queste vedute perchè bollendo la soluzione coolica del bibromoderivato colle quantità calcolate di cloriato d'idrossilammina ed un lieve eccesso di alcali, dopo distillazione della maggior parte del solvente ed aggiunta di acqua, si ottiene un precipitato bianco, solubilissimo nell'alcool, un po' meno nel benzolo, poco solubile nell'etere petrolico e che è difficilmente purificabile.

Dopo ripetuti trattamenti coll'etere petrolico, si ha una massa leggera che rammollisce verso 180° e fonde a 184°-186°. L'analisi dimostrò trattarsi di una *bibromomiristicinaldossima*.

Gr. 0,3986 di sostanza diedero cc. 14,6 di azoto misurati a 22° e 761 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_9H_7NBr_2O_4$	Trovato
N = 3,96	4,15

Come riprova, ho da ultimo fatto agire un eccesso di bromo sulla soluzione acetica della miristicinaldossima ed ho ricavato un prodotto che al comportamento coi solventi, all'aspetto, al modo ed al punto di fusione ed all'analisi si è rivelato perfettamente identico alla bromossima precedente.

Gr. 0,3816 di sostanza diedero cc. 13,2 di azoto misurati a 21° e 758 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_9H_7NBr_2O_4$	Trovato
N = 3,96	3,92

Tutti questi fatti dimostrano in modo indiscutibile che al prodotto bromurato compete la formula I e deve ritenersi perciò una *bibromo-β-nitroisomiristicina*.

***

Già nella mia prima nota sulla miristicina ho dimostrato e descritto in quali condizioni si debba operare per ottenere il perossido dell'isomiristicina:

$$(O_2CH_2)(OCH_3)C_6H_2 - \underset{NO}{C} - \underset{ON}{C} - CH_3$$

che fonde a 103° e come questo sottoposto a moderata riduzi con eccesso di zinco e colla quantità calcolata di acido acetico, converta nella rispettiva singliossima:

$$(O_2CH_2)(OCH_3)C_6H_2 - \underset{NOH}{C} - \underset{HON}{C} - CH_3$$

che fonde a 136°.

Le ulteriori ricerche riflettono il comportamento di qu gliossima cogli acidi minerali di diversa concentrazione.

Facendo bollire a ricadere 6 grammi della diisonitrosoisom sticina con 100 cc. di una soluzione di acido solforico al 20 non appena si inizia l'ebollizione il liquido diviene giallo ed o lescente, opalescenza che poi scompare mentre si separa un pesante. Dopo un'ora di ebollizione si versa in un bicchiere massa fusa che per raffreddamento solidifica. Col raffreddame anche dal liquido limpido si va separando altra sostanza. Racc sul filtro e seccata viene purificata dal benzolo nel quale la sima parte si scioglie assai facilmente e da cui cristallizza mammelloncini.

La parte meno solubile (diossima inalterata) si separa aghetti piatti incrociati. Le acque madri danno intensamente reazioni dell'idrossilammina ed alcalinizzate si colorano in gia fatto questo che, come è noto, è caratteristico per le monossi dei 1:2 dichetoni.

Il prodotto fonde a 154° ed all'analisi dà numeri i quali c cordano con quelli richiesti da una *monossima* del *dichetone* *l'isomiristicina.*

I. Gr. 0,2257 di sostanza diedero gr. 0,4592 di CO_2 e gr. 0,1 di H_2O.

II. Gr. 0,2880 di sostanza diedero cc. 15,6 di azoto misurati 25° e 756 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{11}H_{14}NO_5$	Trovato
C = 55,69	55,48
H = 4,64	4,96
N = 5,90	6,00

Questa esperienza ripetuta con acido solforico al 40 % ha dato ottici risultati.

Se contemporaneamente all'ebollizione coll'acido solforico al 40 % si distilla in corrente di vapor d'acqua, passa un'olio giallo e già solidifica lungo le pareti del refrigerante.

A questo proposito è da notare che il Wieland [1] due anni sono esperimentò l'azione dell'acido solforico al 25 % sul diisonitrosoanetolo pervenendo ad una monossima alla quale egli attribuì la seguente struttura:

$$(OCH_3)\,C_6H_4 - CO - \underset{\underset{HON}{\|}}{C} - CH_3$$

Questa monossima, per azione ulteriore di acidi più concentrati diede origine ad una sostanza, trasportabile in corrente di vapor acqueo, che il Wieland giustamente ritiene essere il dichetone

$$(OCH_3)\,C_6H_4 - CO - CO - CH_3$$

ma del quale non si riporta affatto nè i caratteri nè le costanti.

Per ciò ho ripreso queste esperienze ed ho così potuto convincermi, come aveva notato nelle mie ricerche sulla diossima dell'isomiristicina e come del resto era prevedibile dopo gli studi di Otte e Pechmann [2], che anche nel caso del diisonitrosoanetolo sono sufficienti acidi minerali diluiti per asportare entrambi i gruppi ossimici ed ottenere il dichetone.

Operando infatti con acido solforico al 20 % e distillando con

[1] Heinrich Wieland, Ueber die Bildung eines 1.2, Dioxims durch Anlagerung von N_2O_3 an die Kohlenstoffdoppelbindung, Berichte der Deut. Chem. Gesell., XXXVI und III, p. 3020.

[2] R. Otte und H. Pechmann, Die Homologen des Diacetyls. Berichte der Deut. Chem., Gesell., XXII, Band III, p. 2115.

vapore acqueo passa un olio giallo che ha tendenza a solidificare lungo le pareti del refrigerante. Questo prodotto è poco solubile nell'acqua calda, dalla quale si separa per lento raffreddamento in lunghi aghi colore giallo citrino che a 45° fondono in un'olio giallo intenso ed all'analisi danno numeri i quali concordano con quelli richiesti dalla formula $C_{10}H_{10}O_3$.

Gr. 0.1519 di sostanza diedero gr. 0,3749 di CO^2 e gr. 0,0852 di H_2O.

In cento parti:

Calcolato per $C_{10}H_{10}O_3$	Trovato
C = 67,47	67,31
H = 5,61	6,23

Questo dichetone è molto solubile nell'alcool e se alla sua soluzione alcoolica se ne aggiunge una acquosa concentrata di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico tale che per ogni molecola del dichetone ne siano disponibili due di semicarbazide, e si scalda a ricadere a bagno maria, il liquido non tarda a scolorirsi mentre si separa una polvere pesante bianca quasi insolubile nell'alcool, che fonde con decomposizione a 235°-236° e che probabilmente è il *disemicarbazone del dichetone.*

Soltanto dopo queste mie ricerche può dirsi veramente noto il dichetone dell'anetolo al quale il Wieland soltanto accenna. Il prodotto menzionato antecedentemente e che si ottiene, operando nelle stesse condizioni, dalla diisonitrosoisomiristicina, dopo ripetute distillazioni in corrente di vapore fonde a 69°-70° ed all'analisi risulta essere un dichetone della formula:

$$(O_2CH_2)(OCH_3)C_6H_2 - CO - CO - CH_3$$

Gr. 0,195 di sostanza diedero gr. 0,4217 di CO^2 e gr. 0,0842 di H_2O.

In cento parti:

Calcolato per $C_{11}H_{10}O_3$	Trovato
C = 59,45	58,97
H = 4,50	4,79

Non privo di un certo interesse è il comportamento della monossima del dichetone dell'isomiristicina coll'anidride acetica a caldo.

Infatti se, dopo aver sciolto la monossima in 4-5 volte il suo peso di anidride acetica e scaldato alquanto su bagno-maria bollente si versa in acqua e si neutralizza con carbonato sodico, si separa un prodotto che seccato in stufa cristallizza dall'alcool in minutissimi aghi biancastri con tendenza al giallognolo che fondono a 143°.

Una determinazione di azoto ha dato numeri i quali conducono alla formula $C_{13}H_{13}NO_6$.

Gr. 0,3306 di sostanza diedero cc. 14,6 di azoto misurati a 20° e 760 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_{13}NO_6$	Trovato
N = 5,01	5,05

Questa formula corrisponde, è vero, a quella di un *acetilderivato della monossima*; ma il prodotto non può ritenersi come tale. E' ovvio infatti che gli acetilderivati delle ossime per saponificazione cogli alcali ripristinano le ossime. La sostanza invece ottenuta nel modo su descritto per ebollizione con soda al 25 % si scioglie mandando intenso odore di *ammoniaca*. Prolungando l'ebollizione fino ad avere eliminata tutta l'ammoniaca e dopo raffreddamento acidificando la soluzione alcalina, precipita una sostanza bianca, solubile negli ordinari solventi, poco solubile nell'acqua bollente, dalla quale per raffreddamento si separa in lunghissimi aghi che al punto di fusione (208°-210°) ed all'analisi risultarono essere *acido miristicinico*.

Gr. 0,1892 di sostanza diedero gr. 0,3807 di CO^2 e gr. 0,0759 di H_2O.

In cento parti:

Calcolato per $C_9H_8O_3$	Trovato
C = 55,10	54,87
H = 4.08	4,45

Avendo distillato le acque madri in corrente di vapore passò un liquido il quale, previa esatta neutralizzazione con soda e concentrazione, diede un precipitato con nitrato d'argento. Questo ricristallizzato dall'acqua calda all'analisi diede numeri corrispondenti a quelli richiesti dall'*acetato d'argento.*

Gr. 0,5546 di sostanza diedero gr. 0,3574 di Ag.

In cento parti:

Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$	Trovato
Ag = 64,66	64,44

Tutti questi prodotti derivanti dalla scomposizione dell'acetilderivato, per azione della soda, si spiegano ammettendo che per opera dell'anidride acetica sulla monossima, si sia avuto in una prima fase, per la trasformazione di Beckmann il seguente composto:

$$(O_2CH_2)(OCH_3)C_6H_2 - CO - NH - CO - CH_3$$

e che in una seconda fase il suo idrogeno imminico sia stato sostituito da un residuo acetilico, dando così il prodotto che fonde a 143° al quale spetta la seguente formula:

$$N \begin{cases} CO - C_6H_2(OCH_3)(O_2CH_2) \\ CO - CH_3 \\ CO - CH_3 \end{cases}$$

e che si deve considerare come una *miristicildiacetilamide.*

Collo stesso procedimento, dai prodotti della serie dell'anetolo si potranno presumibilmente preparare sostanze analoghe le quali abbiano tre radicali acidi legati allo stesso atomo di azoto.

Roma, 5 Giugno 1905, Laboratorio Chimico della sanità.

Determinazione del potenziale elettrolitico dei sali cromosi. (Sull'equilibrio elettrochimico tra varie forme di ossidazione. II)

Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI.

(*Giunta il 27 gennaio 1905*).

Uno tra i più interessanti problemi della chimica inorganica è al giorno d'oggi quello dell' equilibrio elettrochimico tra le varie forme di ossidazione. Ne fu posta per la prima volta in rilievo la importanza da Ostwald, ed è stato in seguito oggetto di notevoli studi teorici e sperimentali (limitandosi ai principali) per opera del Bancroft, che misurò, sebbene con non grande esattezza, la f. e. m. di molte pile di ossidazione, del Neumann, che estese e completò i risultati di quello, del Leblanc, che pose in chiaro la necessità di tener conto esatto della concentrazione di tutte le sostanze partecipanti al processo da misurarsi; del Peters infine, al quale dobbiamo gli studi sperimentali e teorici più completi sullo argomento. Merita pure speciale menzione una recente memoria del Fredenhagen, che avremo da citare in seguito. In Italia ben poco si è fatto negli ultimi tempi in questo indirizzo.

L'importanza di una simile questione risulta fuori di dubbio qualora si tenga presente che essa ci rende conto dell'andamento delle reazioni di ossidazione e riduzione, che sono tra le più importanti della chimica inorganica, e permette di predirlo, basandosi sulla legge, che è filiazione immediata dei principii della termodinamica, secondo cui avvengono spontaneamente solo quei processi pei quali diminuisce la *energia libera* del sistema, di cui il potenziale elettrochimico è la misura diretta (Helmholtz). Accenniamo brevemente al procedimento secondo cui si può stabilire questa relazione tra potenziale elettrochimico ed energia libera.

L'andamento di un processo di ossidazione, come ad esempio quello espresso dalla reazione

$$2FeCl + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

è, come si è accennato, determinato dal lavoro che esso può for-

nire, secondo che decorre in un senso o nell'altro. Ma per conoscere questo lavoro, a meno di non voler ricorrere a determinazioni delle concentrazioni di equilibrio a varie temperature, cosa, per lo più, praticamente impossibile, è necessario, secondo che per primo pose in rilievo l'Ostwald, che i vari corpi destinati a reagire siano tra loro separati nello spazio (appunto come sono separati la sorgente di calore e il refrigerante in una macchina a fuoco reversibile) costituendo una cosiddetta pila di ossidazione a elettrodi inattaccabili, intorno all'uno dei quali si trovi la soluzione ferrica, intorno all'altro la stannosa, in modo che esse possano reagire solo mediante l'attivazione di una corrente elettrica, cedendo o ricevendo rispettivamente dagli elettrodi le cariche necessarie perchè i cationi, che sono in questo caso i soli elettromotivamente attivi, cambino la loro forma di ossidazione secondo le equazioni:

$$\overset{+++}{Fe} = \overset{++}{Fe} + \overset{\frown}{\underset{\smile}{(+)}}$$

$$\overset{++}{Sn} + 2\,\overset{\frown}{\underset{\smile}{(+)}} = \overset{++++}{Sn}$$

La differenza di potenziale che si stabilisce fra i due elettrodi a circuito aperto misura così la differente energia con cui i vari ioni ritengono la loro carica, e però il lavoro che si può ottenere teoricamente dal sistema. A circuito chiuso tale indicazione è meno chiara perchè vi si vengono ad aggiungere le complicazioni dovute alla diversa velocità, con cui hanno luogo, in quella forma, i processi da misurare; si hanno cioè i fenomeni della polarizzazione. E questa è appunto la ragione della poca attendibilità delle antiche misure del Bancroft.

Attribuendo una individualità separata alle cariche elettriche o elettroni come adesso suol farsi dagli scienziati più autorevoli, potrebbe dirsi che coll'artifizio indicato da Ostwald la determinazione delle concentrazioni di equilibrio tra le varie forme di ossidazione contemporaneamente presenti viene trasformata in una determinazione delle concentrazioni di equilibrio tra gli elettroni e le une o le altre di queste forme, la quale è incomparabilmente più facile, coll'aiuto dei metodi elettrometrici.

Da queste concentrazioni di equilibrio rispetto agli elettroni possono poi dedursi quelle dei vari ioni, che non sarebbero per lo più sperimentalmente determinabili a causa della loro smisurata piccolezza o grandezza relativa; e uno dei meriti del metodo elettrochimico io ritengo sia appunto l'avere, per così dire, volgarizzato il concetto dell'importanza che hanno le quantità infinitesime nel mantenimento dell'equilibrio chimico. Concentrazioni così piccole come quelle che si incontrano nello studio dell'equilibrio tra le varie forme di ossidazione, non ci potevano essere rivelate che da *indicatori* di una sensibilità così straordinariamente estesa come li elettroni, o, piuttosto, per restare nella realtà, come i risultati delle misure di potenziale elettrochimico [1].

Le relazioni quantitative che esistono poi tra la concentrazione dei vari ioni e la f. e. m. di una pila di ossidazione possono in termini generali riassumersi così:

Il lavoro che il sistema considerato assorbisce quando dispare un dato ione, di concentrazione C, è rappresentato da

$$-\varepsilon = -(K + T \log C)$$

dove T la temperatura assoluta, e K un valore caratteristico per ogni ione e variabile solo colla temperatura: il tutto deve poi esser moltiplicato per un coefficiente comune a qualunque espressione del genere, e il cui valore dipende dalle unità di misura a cui ci si riferisce. Per ogni ione che si forma si ha naturalmente una espressione analoga, ma di segno contrario. E lo stesso deve dirsi nel caso di atomi neutri. Quindi il lavoro complessivo che il sistema considerato assorbe quando in esso ha luogo una data reazione è espresso da una somma algebrica di termini tutti simili al soprariportato a seconda dei corpi che scompaiono e che si formano.

Trattandosi di un sistema elettromotivamente attivo, il lavoro in questione gli viene somministrato in forma di energia elettrica, il cui ammontare è dato, come sempre dal prodotto (forza elettro-

(1) Ultimamente peraltro l'Haber ha avuto l'occasione di porre in guardia contro i numeri addirittura inverosimili che si ottengono applicando senza una sana critica le formule generali dell'equilibrio. Vedasi Zeit. f. Elektrochem., X (433).

motrice), (quantità di elettricità passata); o, in simboli, $E \times F$, onde uguagliando fra loro le due quantità di lavoro, col sussidio di un coefficiente J rappresentante il rapporto tra lavoro elettrico e lavoro chimico, si ha

$$EF = J\Sigma(K - T \log C)$$

ovvero

$$E = \frac{J\Sigma(K - T \log C)}{F}$$

espressione che ci dà la forza elettromotrice cui può dare origine un dato processo in funzione della concentrazione dei corpi che prendono parte al processo stesso.

Così, ad es., il lavoro che si compie presso un elettrodo inattaccabile immerso in una soluzione cromosocromica quando pel passaggio di un equivalente elettrochimico di elettricità positiva dall'elettrodo al liquido si ha la disparizione di un ione Cr^{II} e la formazione di un ione Cr^{III} è dato in misura elettrica da:

$$E = A\left((K^{III} - K^{II}) - T(\log C^{III} - \log C^{II})\right)$$

dove gli indici II e III contraddistinguono le quantità relative agli ioni bi- o trivalenti.

Non è però questo il valore che fornisce l'esperienza, perchè oltre al processo sopraccennato di ossidazione all'un elettrodo, se ne deve essere compiuto all'altro elettrodo uno opposto di riduzione, pel passaggio nel liquido della quantità equivalente di elettricità negativa. La forza elettromotrice che si misura è quindi la risultante di un fenomeno complesso e deve constare, secondo quanto abbiamo sopra adombrato, di due termini addittivi, di cui uno proprio del processo che si svolge al catodo, l'altro del processo all'anodo. In conseguenza tutti i potenziali di ossidazione che si misurano, per essere tra loro paragonabili, devono determinarsi rispetto a quello di un dato processo convenzionalmente stabilito e costituendo, coll'ossidante da misurare, una mezza pila, o Halb-Element, come dicono i tedeschi, che viene a formare un elemento

ltaico completo con un altra mezza pila costituita coll'ossidante riferimento. Come tali ossidanti si sono scelti da un pezzo, per facile riproducibilità e la costanza del potenziale, i sali mercu-i, e questi, deposti in uno strato sottile sopra un elettrodo di ercurio metallico al fondo di una soluzione salina o acida, dànno igine agli *elettrodi normali* al calomelano o all'Hg_2SO_4. A se-nda poi che si crede di poter determinare, in seguito a consi-razioni basate sui fenomeni elettrocapillari, il potenziale asso-o di questi elettrodi (Ostwald), o lo si riferisce a quello dell'i-geno (Nernst), si hanno i potenziali ossidanti *assoluti*, o ri-etto all'idrogeno.

In generale si costituisce una mezza pila coll'ossidante che si ol misurare immergendo un elettrodo di metallo inattaccabile una soluzione contenente un miscuglio a proporzioni conosciute la forma di ossidazione più bassa e della più elevata; poi, com-ando questo sistema con un elettrodo normale, si misura la a elettromotrice della pila che si è così costituita. Allora, se questa f. e. m., C e c la concentrazione degli ioni al massimo l minimo, la costante di equilibrio è data da

$$K = E + AT \log \frac{C}{c}$$

ntre il rapporto di concentrazioni al quale l'ossidante sarebbe equilibrio col sale mercuroso che è nell'elettrodo normale, è o ponendo $E = 0$, cioè

$$\log \frac{C}{c} = \frac{K}{AT} \quad , \quad \frac{C}{c} = 10^{\frac{K}{AT}}$$

pressione questa, però, alla quale deve attribuirsi un valore, più e altro, simbolico, essendo essa il risultato di una estrapolazione sai spinta.

È da osservare che assai sovente alle concentrazioni degli ni, che non sono conosciute, si sostituiscono le concentrazioni to-li delle forme al massimo e al minimo, con che la formula pre

cedente acquista un significato un poco diverso, senza perdere tuttavia del suo valore come simbolo dell'energia dei vari ossidanti.

La formula così trasformata può d'altra parte fornire indizi sulle concentrazioni ioniche cioè sul rapporto tra il grado di dissociazione della forma al massimo e quella al minimo, come sarà accennato in seguito.

Notiamo che se la f. e. m E è espressa in Volta, la concentrazione in grammoatomi per litro, e la temperatura di osservazione è circa 17° (290° assoluta) la espressione numerica della formula di sopra per processi di ossidazione monovalenti è [1] :

$$K = E + 0{,}0577 \log_{10} \frac{C}{c}$$

Come elettrodo inattaccabile si usa quasi esclusivamente, per ovvie ragioni, il platino. Ma l'uso di questo, se è raccomandabile per gli ossidanti di forza media e fortissimi, ai quali resiste pressochè senza eccezioni, dà luogo invece a notevoli inconvenienti per gli ossidanti più deboli, cioè pei veri e propri riducenti del linguaggio comune. Se infatti si ha un miscuglio che possegga un potenziale riducente più basso, cioè più spostato verso il lato dello zinco, di quello che corrisponde alla deposizione elettrolitica reversibile dell'idrogeno, in modo che la soluzione venga a trovarsi, per così dire, soprasatura di idrogeno che tende a svilupparsi, il platino, per una sua proprietà illustrata in questi ultimi anni dal Caspari, toglie questa soprasaturazione, facendo che l'idrogeno si svolga liberamente, e il metallo così non mostra più il vero potenziale della soluzione, ma quello, meno riducente, dell'idrogeno che si sviluppa.

Una simile difficoltà si trovò davanti il Peters nelle sue misure sul potenziale dei sali cromosi, dove gli fu impossibile arrivare a valori definitivi, e anche recentemente ciò ha indotto il Fredenhagen a introdurre il concetto di ioni inattivi, chiamando così non propriamente questi ioni al minimo che decompongono l'acqua, ma quelli al massimo che dovrebbero far loro equilibrio,

[1] V. Nernst, Theor. Chem., II Aufl. (661).

e di cui non può riconoscersi l'influenza sul potenziale, a causa del processo che ha luogo spontaneamente al contatto del platino [1].

Fino ad ora, perciò i sali cromosi, e i composti riducenti affini, erano considerati come non capaci di essere sottoposti a misure quantitative neppure approssimate. Ma in uno studio da me eseguito qualche anno fa sull'equilibrio elettrochimico fra stagno e cloruro cromico ebbi da osservare che un elettrodo di stagno in presenza di soluzioni cromose assume un potenziale assai più basso che uno simile di platino. Inoltre questo potenziale non è affatto insensibile all'aggiunta di sali cromici, come aveva trovato il Peters nel caso del platino, ma varia in corrispondenza di questi. Il fatto non è da considerarsi come casuale o attribuibile ad errori di osservazione, bensì si può dargli fin da ora la sua interpretazione logica, ricorrendo a quanto è già stato osservato da altri in campi diversi. Il Caspari, misurando la differenza di potenziale minima che è necessaria per produrre uno sviluppo di idrogeno sensibile su catodi formati di vari metalli, ha trovato che nel caso del platino, sopratutto platinato, essa è quasi esattamente uguale al potenziale che mostra un « elettrodo a idrogeno » nella soluzione sottoposta all'elettrolisi: cioè il platino platinato non causa soprasaturazione sensibile dell'idrogeno, secondo che accennavamo prima. Invece gli altri metalli chiedono potenziali superiori anche di qualche decimo di Volt a quello dell'idrogeno; essi causavano cioè un impedimento allo sviluppo dell'idrogeno. È ovvio quindi che simile impedimento debba anche aversi nel caso in cui l'idrogeno tende a svilupparsi dalla soluz. non per azione di corrente elettrica, ma in seguito a decomposizione dell'acqua operata da forti riducenti; per tal modo, essendo ritardata la distinzione del riducente, non si vede nessuna ragione per cui l'elettrodo non debba e possa assumere il potenziale del riducente stesso. Scopo del presente lavoro è appunto la determinazione del potenziale elettrolitico corrispondente alla trasformazione

$$Cr^{+++} \rightleftarrows Cr^{++} + \oplus$$

mediante elettrodi diversi dal platino.

Abbiamo detto sopra che l'elettrodo da adoperarsi per queste

[1] Zeit. anorg. Chem., 29, 440.

misure di potenziale di ossidazione deve essere inattaccabile, non deve cioè reagire apprezzabilmente colla soluzione che lo bagna, perchè altrimenti avrebbero luogo processi estranei a quello da misura, che falserebbero totalmente i risultati. Ma se nel più dei casi si può e si deve adoperare il platino, che si presta così bene, a misura che l'ossidante diviene meno energico, si possono benissimo usare metalli meno nobili di quello, e come regola generale può dirsi che per un dato ossidante possono usarsi come elettrodi tutti quei metodi che esso precipita dalle loro soluzioni saline, poichè ciò dà evidentemente la migliore garanzia che detti metalli non si scioglieranno in quantità apprezzabile nell'ossidante stesso (1)

I sali cromosi precipitano moltissimi metalli, stagno, rame, mercurio, argento, che tutti quindi devono potersi usare come elettrodi, mentre il ferro, cobalto, nichel, sono già meno indicati; per non parlare dello zinco, cadmio, ecc., che riducono addirittura i sali cromici.

Fra i primi metalli poi può farsi un'altra scelta, relativamente al grado di soprasaturazione che deve avere l'idrogeno per potere svolgersi elettroliticamente alla loro superficie; poichè evidentemente, a parità di altre circostanze, sono da preferirsi quelli pei quali tale soprasaturazione è più forte. Ora dalle esperienze del Caspari è risultato che pei sottonotati metalli occorre, a produrre lo sviluppo elettrolitico di idrogeno, i seguenti eccessi di potenziale in Volta, sopra quello che corrisponde alla elettrolisi reversibile dell'idrogeno stesso.

Rame	0,23
Stagno	0,53
Mercurio.	0,78

Per tutto questo insieme di ragioni, si esaminò in modo particolare il comportamento come elettrodi del rame, mercurio e stagno.

Si sottoposero ad esame miscugli di sali cromosi e cromici dei

(1) Dicendo che non vi si sciolgono in quantità apprezzabile, non si vuol dire però che non vi si sciolgano affatto: è questo un punto su cui avremo occasione di ritornare.

seguenti acidi: cloridrico, solforico, fluoridrico e acetico, poichè in tal modo venivano ad essere rappresentate tutte le principali categorie di sali, avendosene di un acido forte, menovalente, i cui sali per lo più sono normalmente ionizzati (HCl), di un acido forte bivalente (H_2SO_4), di un acido, come il fluoridrico, che ha tendenza a dare sali poco ionizzati, specie nella forma MFl_3; e infine di un acido organico Le soluzioni di solfato e cloruro cromoso furono preparate per riduzione elettrolitica dei rispettivi sali cromici in presenza di un eccesso di acido, tenendo separato il liquido attorniante l'anodo (dove si aveva, invece, una ossidazione ad acido cromico) medianle uno dei soliti vasi in terra porosa che si usano per le pile Daniell; sopra il liquido dell'anodo si manteneva una continua corrente di CO_2, depurata attraverso una soluzione alcalina di pirogallolo da traccie di ossigeno che potesse ancora contenere, ed era la pressione dello stesso CO_2 che, quando la riduzione si giudicava completa, faceva salire la soluzione in un sifone il cui tubo si lasciava, al momento opportuno, pescare nel liquido, e la spingeva in una buretta, chiusa superiormente da un tappo a due fori, per la quale era passata sino allora la corrente del CO_2; per tal modo si poteva comodamente conservare al riparo dall'aria e misurare la soluzione cromosa così ottenuta. La soluzione di acetato cromoso fu ottenuta sciogliendo nell'acqua il sale solido, la cui preparazione è ben nota, mentre il fluoruro cromoso fu preparato sciogliendo in acido fluoridrico diluito l'acetato solido. Mescolando un dato volume di queste soluzioni di titolo noto con un dato volume di soluzioni pure titolate dei corrispondenti sali cromici, si potevano ottenere tutti i rapporti voluti tra CrX_2 e CrX_3. In seguito peraltro, poichè le osservazioni con un dato miscuglio devono durare lungo tempo, durante il quale una parte del sale cromoso per azione dell'ossigeno atmosferico o per decomposizione dell'acqua stessa, passa a cromico, si usò questo metodo solo per ottenere un dato rapporto approssimato, mentre il valore esatto si determinava al momento stesso in cui si faceva la misura definitiva del potenziale, titolando volumetricamente il contenuto della soluzione in sali cromosi e in cromici. La titolazione del sale cromoso si presentava abbastanza facile, poichè date le fortissime proprietà riducenti dei sali CrX_2 era sufficiente fare arrivare un volume noto di soluzione in un vo-

lume noto di bicromato potassico, di cui si conosceva già il valore iodometrico, per dedurre poi con una semplice titolazione all'iposolfito la quantità di bicromato ridotta dal sale cromoso. Piuttosto presentava una piccola difficoltà la necessità di dovere mantenere la soluzione cromosa al riparo assoluto dall' ossigeno atmosferico, durante il prelevamento; ma vi si rimediò usando una pipetta il cui tubo porta saldato alla parte superiore un tubo ad U con due bolle, di capacità conveniente. simile agli ordinari tubi di sicurezza. Nel tubo ad U si metteva tanta acqua da riempire solo una delle due bolle, e poi vi si faceva gorgogliare CO_2 in modo da scacciare completamente dall'apparecchio l'aria atmosferica. Aspirando poi colla pipetta mentre se ne teneva immersa la punta nella soluzione cromosa, l'atmosfera di CO_2 che cedeva il posto a questa veniva a collocarsi nella bolla inferiore, cacciando nella superiore l'acqua satura di CO_2 che faceva da valvola, mentre quando si lasciava effluire la pipetta seguiva il processo opposto, e ciò, senza che mai la soluzione cromosa venisse in contatto coll'aria, essendo trascurabile quel po' di ossigeno che poteva giungervi per diffusione attraverso l'orifizio inferiore. Naturalmente bisognava avere la precauzione che durante l'efflusso la punta della pipetta si trovasse sempre immersa nella soluzione di bicromato, e che questo non si trovasse mai in difetto, sia pure localmente, rispetto al sale cromoso. Con queste precauzioni si avevano dei risultati perfettamente concordanti tra loro, e perciò esatti.

Anche pel contenuto in sali cromici, o, piuttosto, pel contenuto totale in cromo, era necessario un metodo rapido, cioè volumetrico, dato il gran numero di determinazioni che bisognava eseguire, poichè non si poteva dedurlo dal contenuto in sali cromici della soluzione aggiunta, e di quella che aveva servito a preparare per riduzione elettrolitica i sali cromosi, e ciò a causa delle variazioni di concentrazione che hanno luogo durante la elettrolisi. Naturalmente si pensò a convertire i sali cromici in cromati, da titolarsi jodometricamente, ma il più dei metodi proposti per ciò non si prestavano al caso nostro, perchè resta sempre un eccesso di ossidante che libererebbe esso pure iodio, e la cui eliminazione quantitativa, quando pure può farsi, è così lunga da far perdere al metodo volumetrico il principale vantaggio, la rapidità. Nep-

pure si presta bene la ossidazione elettrolitica (in presenza di ossalato ammonico) che è poi oltremodo lunga. Preferibile a tutto è l'azione dell'acqua ossigenata in mezzo alcalino, la quale ossida rapidamente e completamente, e potrebbe poi distruggersi per ebollizione del liquido; e questo metodo è stato infatti già proposto da altri. Ma io ho osservato che la distruzione completa dell'acqua ossigenata non si ha altro che dopo molto tempo; perfino tirando a secco più volte una soluzione di H_2O_2 in KHO, che pure agevola la decomposizione dell'acqua ossigenata, il residuo trattato con acidi colora ancora fortemente la salda di amido iodurata. Si potrebbe pensare ad agevolarne la decomposizione mediante qualche catalizzatore, e un catalizzatore eccellente sono fra altro i bicromati; ma non è lecito neutralizzare gradualmente con uno dei soliti acidi la soluzione alcalina di cromato, quale si ottiene per azione dell'ossidante in questione, sino ad avere convertito almeno in parte il mono in bicromato, poichè in presenza di un eccesso locale di acido forte l'acqua ossigenata riduce a sale GrX_3 una parte dell'acido cromico, che è così perduto per la titolazione. Ho girato la difficoltà facendo uso di cido borico, il quale sposta parzialmente l'acido cromico dai cromati neutri, pur non essendo tanto forte da fare aver luogo l'accennata riduzione. Effettivamente aggiungendo BH_3O_3 in eccesso a una soluzione alcalina di cromato se ne vede il colore giallo chiaro virare all'arancione del bicromato, mentre, se era presente acqua ossigenata, e si era fatto a bollire sino a cessazione dello sviluppo di gas, si vede questo ricominciare. Titolando poi iodometricamente la soluzione trattata con acido borico, si trova la stessa quantità di iodio, sia che si aggiunga prima il KI, sia che prima l'HCl; e questa è un'altra prova della distruzione completa dell' H_2O_2, poichè se questa fosse presente si avrebbero due valori diversi, corrispondenti il primo alla somma, il secondo alla differenza dei due ossidanti CrO_3 e H_2O_2, come mi hanno mostrato esperienze apposite, che credo inutile di riportare. Queste mie osservazioni danno anzi un modo facile di titolare i cromati e l'acqua ossigenata contemporaneamente presenti.

Le soluzioni dei solfati e cloruri di cromo furono aggiunte di un eccesso di acido, sia per agevolarne la riduzione elettrolitica,

sia per impedire la idrolisi del sale cromico; esse erano $\frac{N}{10}$ rispetto all'atomo del cromo, e $\frac{N}{1}$ rispetto all'equivalente dell'acido aggiunto. Le soluzioni di acetati e quelle dei fluoruri erano solo poco acide (circa $\frac{N}{10}$) per acido acetico, proveniente, nel secondo caso, in parte anche dalla scomposizione dell'acetato cromoso con HCl; le loro concentrazioni erano assai minori delle precedenti, e cioè $\frac{N}{50}$ rispetto all'atomo di cromo, a causa della scarsa solubilità dell'acetato cromoso da una parte, del fluoruro cromico dall'altra. Le normalità sono riferite all'atomo e non all'equivalente perchè il processo che si intende misurare

$$\left(Cr^{++} + \overset{\frown}{(+)} = Cr^{+++}\right)$$

è monovalente.

Per evitare poi che le differenze di potenziale da misurare fossero alterate dalle f. e. m. di diffusione tra i vari liquidi, dovute alla differente concentrazione in essi dei vari ioni, e specialmente dell'ione idrogeno, la cui velocità di migrazione è maggiore di tutti, si usarono, tra i vari adoperati nella pratica di queste misure, elettrodi normali con liquido di un titolo acido in relazione a quello delle soluzioni da misurare. Perciò per cloruri e solfati fu scelto l'elettrodo Hg, Hg_2SO_4 in H_2SO_4 $\frac{N}{1}$ e ciò portò a render $\frac{N}{1}$ anche l'acido della soluzione cromica), mentre per gli acetati e fluoruri, la cui acidità era dovuta solo all'acido acetico, che è debolmente ionizzato, si usò l'elettrodo Hg, HgCl in KCl $\frac{N}{1}$ il cui liquido è noto che in generale dà piccolissime f. e. m. di contatto [1]. Con questo non si pretese di avere del tutto elimi-

[1] Peters, Zeit. phys. Chem., 26, 208.

nate le f. e. m. di diffusione, poichè non si tenne così conto, fra altro, della diffusione dei sali di cromo, ma ci si contentò di averle, sicuramente, ridotte sino a una quantità trascurabile di fronte alle altre cause di incertezza delle misure, che, come vedremo, non sono tanto piccole.

Le soluzioni furono esaminate in bicchieri cilindrici di circa 100 cc. di capacità (maggiori nel caso delle soluzioni di acetati e fluoruri, più diluite), chiusi da buoni tappi di sughero traversati da vari fori che davano passaggio agli elettrodi, di stagno od altro, destinati ad assumere il potenziale della soluzione; ad un agitatore meccanico verticale, che fu poi sostituito da una corrente di CO_2 depurato attraverso una soluzione alcalina di pirogallolo; al sifone dell'elettrodo normale, che si introduceva solo nell'istante della misura, e alla pipetta destinata a prelevare i saggi per la titolazione. Naturalmente, anche quando si usava l'agitatore meccanico, si ebbe cura che sopra il liquido si trovasse costantemente un'atmosfera di gas inerte (CO_2). Come temperatura di osservazione si scelse quella dell'ambiente, che si mantiene abbastanza costante a 17°-18°.

La f. e. m. del sistema: elettrodo in soluzione cromosa, elettrodo al mercurio fu misurata col noto metodo di compensazione del Poggendorff (v. Ostwald-Luther, Hilfsbuch) usando un accumulatore come sorgente di elettricità, e un elettrometro Lippmann-Ostwald a capillare verticale come indicatore della compensazione. Con esso si poteva riconoscere con sicurezza 0,001 Volt, esattezza più che sufficiente pel caso attuale. La f. e. m. dell'accumulatore fu poi misurata per riferimento ad un elemento normale al cadmio.

Gli elettrodi dei tre metalli esaminati presentavano tutti nelle soluzioni cromose lo stesso comportamento qualitativo e fino ad un certo punto quantitativo: assunzione cioè, dopo un certo tempo, di un potenziale-limite, assai più riducente di quello mostrato da elettrodi di platino immersi nella stessa soluzione; variazione di esso per aggiunta di sale cromico; non senza irregolarità, ritardi, oscillazioni a cui non si poteva trovare una causa riconoscibile.

Ma occorre subito dire che nel caso del mercurio e del rame le irregolarità erano così numerose e imbarazzanti che dopo i primi saggi preliminari se ne abbandonò l'impiego, e per le misure definitive si adottò esclusivamente lo stagno, del cui comportamento

generale possiamo dare un'idea esponendo un po' diffusamente quanto si è osservato nel caso dei cloruri di cromo.

Gli elettrodi di stagno purissimo Kahlbaum, in cui si potevano riscontrare traccie appena apprezzabili di metalli estranei, appena immersi in soluzioni di cloruro cromoso cromico di titolo noto, mostrano un potenziale sempre più basso di quello dell'idrogeno, ma che non è costante e determinato per un dato miscuglio, bensì è più o meno basso a seconda, fra altro, delle influenze subite precedentemente dall'elettrodo, oltre altre circostanze casuali e non determinabili. Questo potenziale in ogni caso non si mantiene costante col tempo, ma tende a divenire sempre più riducente: agitazione dell'elettrodo produce variazioni, magari brusche, in questo senso, e perciò un continuo rimescolamento del liquido mediante un agitatore meccanico, di quello del tipo Beckmann usati in crioscopia, rende più regolare e rapido il processo in questione, Ma un'influenza di gran lunga più favorevole e importante ha il gorgogliamento continuo di una corrente di CO_2 la quale deve essere anzi abbastanza vivace per ottenerne tutti i vantaggi che è capace di dare. Un simile modo di rimescolamento fu perciò sempre usato. Per tal modo si ottiene che in poche ore ogni elettrodo finisca coll'assumere un valore praticamente costante; nel caso però di più elettrodi usati contemporaneamente (come occorre sempre fare, per sicurezza, in misure di questo genere) si osserva che questi valori non sono per lo più indentici tra loro, ma presentano differenze che possono giungere sino a 0,06 V.

Se, una volta ottenuta questa almeno temporanea costanza di potenziale, si aggiunge al liquido una certa quantità di soluzione di cloruro cromico, si osserva quasi senza eccezioni il fenomeno paradossale che il potenziale degli elettrodi invece di spostarsi dal lato dell'ossigeno, come vorrebbe la formula:

$$E = K - A \log \frac{C^{III}}{C^{II}}$$

essendo così aumentato il valore del rapporto $\left(\frac{C^{III}}{C^{II}}\right)$ si sposta nel

senso opposto, dal lato del zinco: la f. e. m. E della pila: soluzione cromosa — elettrodo normale, aumenta cioè invece la diminuire. Sembrerebbe dunque che la soluzione fosse divenuta più riducente col diminuire della quantità relativa di sale cromoso. Questo comportamento si repete col ripetere le aggiunte di cloruro cromico, sinchè si giunge abbastanza rapidamente ad un punto, oltre il quale questa ascensione non ha più luogo, ma, per ulteriori aggiunte di sale cromico, si ha lo spostamento prevedibile nel senso dell'ossigeno.

Se invece di aggiungere sale cromico si aggiunge sale cromoso, si osserva il comportamento inverso: la soluzione cioè sembra divenire più ossidante, pur conservando sempre un potenziale più riducente di quello dell'idrogeno. Ma le cose vanno più irregolarmente qui che nel primo caso, e le incostanze e le divergenze tra i vari elettrodi, invece di attenuarsi, divengono più forti.

Come esempio di quanto sopra si è esposto valgano le tabelle seguenti, scelte fra le tante, dove sono registrate le f. e. m. relative a vari valori del rapporto $\frac{C^{III}}{C^{II}}$, ottenuti per aggiunta successiva di cloruro cromico a una soluzione cromosocromica iniziale; tra parentesi sono negati i valori della costante di equilibrio, K, calcolati secondo la:

$$K = E + 0{,}0577 \log \frac{C^{III}}{C^{II}}$$

i quali servono a mostrare che, da un certo punto in poi, le variazioni della f. e. m., E, stanno in relazione normale colle variazioni del rapporto cromico : cromoso.

$\frac{C^{III}}{C^{II}}$	0,132	1,06	2,64	3,99
Elettrodo A. .	1,045 (0,994)	1,034 (1,034)	1,021 (1,045)	1,012 (1,047)
Elettrodo B. .	0,981 (0,940)	1,002 (1,002)	1,007 (1,031)	1,005 (1,040)

$\frac{C^{III}}{C^{II}}$	0,140	0,413	1,57
Elettrodo A	1,055 (1,006)	1,053 (1,021)	1,030 (1,041)
Elettrodo C	1,057 (1,008)	1,048 (1,016)	1,030 (1,041)

$\frac{C^{III}}{C^{II}}$	0,104	2,22	4,24
Elettrodo A. . . .	1,025 (0,977)	1,040 (1,060)	1,017 (1,053)
Elettrodo D. . . .	1,036 (0,988)	1,043 (1,063)	1,016 (1,052)

Queste tabelle mostrano, meglio di qualsiasi spiegazione, che queste variazioni non seguono sempre lo stesso andamento, ma sono più o meno rapide pei diversi elettrodi; che spesso si ha effettivamente un aumento nella f. e. m. misurata, il quale pone fuori di dubbio la esistenza del fenomeno, mentre se tutto si limitasse a un mantenimento della f. e. m. iniziale, nonostante la diminuita proporzione di sale cromoso, la cosa potrebbe attribuirsi a inerzia e insensibilità degli elettrodi di stagno, a quella inattività elettromotiva dei sali cromici di cui parla il Fredenhagen a proposito degli elettrodi di platino; che inoltre in seguito a queste variazioni acquistano una concordanza quasi completa anche gli elettrodi che inizialmente davano valori più discordanti: che, infine, una volta raggiunta questa concordanza, i vari elettrodi seguono con approssimazione soddisfacente la cosiddetta regola del Peters, espressa dalla

$$E = K - A \log \frac{C^{III}}{C^{II}}$$

come mostra la costanza quasi completa degli ultimi valori registrati tra parentesi.

Fenomeni come tutti quelli sopra riportati, non è la prima volta che si osservano nello studio dei potenziali di ossidazione: l'acqua ossigenata ne fornisce un esempio che può chiamarsi classico. Già altre volte l'Ihle aveva osservato che vari elettrodi di platino, immersi nella stessa soluzione di acqua ossigenata, mostrano dei potenziali diversi e per così dire personali, appunto come fanno da principio gli elettrodi di stagno nelle soluzioni cromose; e l'Haber ha posto in chiaro che, sebbene l'H_2O_2 sia indubbiamente un forte ossidante, tuttavia il potenziale che in essa assumono gli elettrodi di platino si sposta tanto più dal lato dell'idrogeno, cioè riducente, quanto più è concentrato l'H_2O_2 stesso, precisamente come il potenziale dei sali cromosi è tanto meno riducente, quanto più è alta la percentuale di sale cromoso. Vi sono dunque delle analogie spiccate e innegabili, ma vi somo pure delle differenze, principalissima quella che, mentre per l'acqua ossigenata, con un elettrodo di platino arbitrariamente fissato, a ogni concentrazione corrisponde univocamente un dato potenziale, invece nel caso dei sali cromosi questo non può dirsi, ma in una soluzione di dato rapporto cromico-cromoso uno stesso elettrodo può mostrare potenziali assai diversi a seconda che è stato immerso nella soluzione tal quale o che questa è stata preparata per aggiunta di cloruro cromico a una soluzione dove già stava l'elettrodo. Inoltre mentre il comportamento paradossale dell'H_2O_2 si osserva in qualunque condizione, salvo casi eccezionali che non si possono riprodurre sperimentalmente [1] per sali cromosi dopo una o più aggiunte di sale cromico si osserva un comportamento, anche quantitativamente, abbastanza normale.

Dei fenomeni mostrati dall'acqua ossigenata l'Haber dà la seguente spiegazione: il potenziale che mostra il platino immerso in un ossidante è dovuto all'ossigeno occluso nel platino che si equilibra, per mezzo degli ioni dell'acqua, coll'ossidante stesso; concetto questo che è stato svolto poi largamente dal Fredenhagen. Nel caso dell'acqua ossigenata, accanto al processo generale e comune a ogni ossidante che tenderebbe a caricare di ossigeno

[1] V. Haber, Zeit., anorg. Chem., *18*, 40.

il platino e fargli assumere un potenziale fortemente ossidante, ha luogo la decomposizione catalitica dell'acqua ossigenata in contatto del platino, la quale si produrrebbe a spese dell'ossigeno occluso nel metallo, secondo lo schema:

$$H_2O_2 + O \text{ occluso} = H_2O + O_2 \text{ gas.}$$

Questo secondo fenomeno avrebbe luogo con maggiore velocità del primo, onde, in ultima analisi, il platino si troverebbe, anzichè arricchito, impoverito di ossigeno, e tanto più, quanto più è concentrata l'acqua ossigenata: da ciò il calare del potenziale ossidante.

Non sarebbe difficile formulare pei sali cromosi una ipotesi analoga, basata non sullo sviluppo di ossigeno, ma su quello di idrogeno; ma poichè non vi si saprebbe dare una seria base sperimentale (come del resto è ipotetica la spiegazione, per quanto ingegnosa, dell'Haber), preferisco rinunciare a una formulazione precisa dei processi che possono avvenive, e limitarmi a mostrare come mediante il comportamento dell'acqua ossigenata si possa interpretare soddisfacentemente quello dei sali cromosi.

Qualunque sia la spiegazione che si voglia adottare, è certo che il comportamento elettromotore dell'acqua ossigenata sta in relazione diretta colla sua decomposizione catalitica a contatto del platino, come d'altra parte la possibilità di una simile decomposizione sta nella tendenza che ha l'acqua ossigenata a sviluppare ossigeno sotto una pressione straordinariamente superiore alla atmosferica. Ora, anche le soluzioni dei sali cromosi, tendono a sviluppare un gas, l'idrogeno, sotto una pressione elevatissima; e questa reazione può subire essa pure un'accelerazione catalitica, che sposta e travisa affatto il significato del potenziale che viene a misurarsi, come mostra il caso del platino studiato dal Peters.

Nel caso dello stagno, di cui solo qui abbiamo da occuparci, tale influenza catalitica è quasi nulla; il metallo, conservato a lungo in una soluzione cromosa, si copre appena di qualche bolla di idrogeno, non molto più numerose di quelle che si formano a contatto del vetro, per decomposizione spontanea della soluzione; ma un po' di decomposizione pure c'è. È naturale quindi che non si osservi nè lo stabilirsi pronto e costante di un potenziale anor-

male, dovuto a una veloce azione secondaria, come nel caso platino-acqua ossigenata, nè d'altra parte si possa così arrivare addirittura al potenziale vero corrispondente all'attività riducente della soluzione, come sarebbe se qualsiasi azione secondaria mancasse; ma si debba arrestarsi a dei valori intermedi, oscillanti entro certi limiti caso per caso, e anche questa variabilità di valori si capisce facilmente; essi sono dovuti essenzialmente allo stabilirsi di una carica gassosa sull'elettrodo, determinata da due cause, una tendente ad aumentarla, una a diminuirla, ed è nota la incostanza e la inerzia dei potenziali dovuti a cariche gassose, anche nel platino, dove pure i gas occlusi possiedono tanta eccezionale reagibilità, incostanza e inerzia che debbono essere maggiori nel caso dello stagno, che possiede una capacità di occludere l'idrogeno certamente assai minore, e gli deve concedere pure una reagibilità proporzionalmente minore: onde carica gassosa scarsa, e poco capace di reagire.

Perciò l'analogia principale di comportamento fra i sali cromosi e l'acqua ossigenata, cioè la variazione, che potremmo dire *paradossale*, del potenziale col variare della concentrazione dello ossidante, non si manifesta in modo permanente, appunto perchè ad ogni concentrazione dei sali cromosi non può corrispondere univocamente un dato potenziale, ma solo a intervalli a sbalzi, ogni volta che varii bruscamente la composizione della soluzione con cui l'elettroto si era messo, bene o male, in equilibrio elettrochimico. In virtù di questa variazione, se si aggiunge sale cromoso, il potenziale si sposta nei senso dell'ossigeno, senza poter tuttavia fare molto cammino in questa direzione a causa del processo antagonista *normale* che tende invece a ricondurre il potenziale dal lato dello zinco; onde in ultima analisi tutto si riduce a un'esaltazione delle irregolarità individuali dei singoli elettrodi. Se invece si aggiunge sale cromico, il potenziale si sposta dal lato dello zinco, e si giunge così al punto che l'elettrodo assume il potenziale corrispondente alla attività riducente della soluzione, e si trova con essa in vero equilibrio, equilibrio che è possibile raggiungere effettivamente perchè l'idrogeno sugli elettrodi di stagno, come le esperienze del Caspari dimostrano, può assumere gradi molto maggiori di soprasaturazione, di *Ueberspannung*, di quelli riscontrati nelle nostre misure. E si comprende come per tal modo

tutti gli elettrodi, anche quelli inizialmente discordanti, debbano alfine dare lo stesso valore, e come raggiunto per tal modo il massimo valore riducente, questo non possa ulteriormente aumentare per altre aggiunte di sale cromico, ma debba diminuire in corrispondenza dell'equilibrio, ormai normale, tra soluzione e elettrodo, e come vuole la più volte citata formula:

$$E = K + AT \log \frac{C^{III}}{C^{II}}$$

Per tal modo sarebbe dimostrato che quei punti di inflessione ai di là dei quali cessa il comportamento paradossale e comincia quello normale degli elettrodi di stagno, corrispondono al vero potenziale della soluzione cromosa.

Abbiamo in tal modo introdotta l'idea di cariche gassose elettromotivamente attive, nello stagno; ma occorre domandarci se essa è logicamente giustificata. Nel caso del platino il Fredenhagen ha potuto elegantemente dimostrare che è appunto ed esclusivamente mediante l'intermediario di cariche gassose che esso funziona quale elettrodo inattaccabile; ma il più dei metalli invece devono venire attaccati, sia pur poco, dai liquidi anche riducenti con cui sono in contatto, ed emettere una certa quantità di cationi elementari nella soluzione, e ciò sino a tanto che il loro potenziale rispetto a questi ioni, quale può calcolarsi dalla formula di Nernst

$$E = K - T \log C$$

uguagli quello della soluzione stessa. Ciò potrebbe rigorosamente esprimersi colle stesse formule con cui si è provato altre volte che un metallo, immerso in una soluzione che abbia un potenziale ossidante più elevato del metallo stesso, deve ridurla fino a farle assumere lo stesso potenziale del metallo [1]. I due casi anzi non sono che due diverse espressioni di uno stesso processo, la tendenza all'equilibrio, tanto chimico che elettrico tra metallo e so-

[1] Gazz. chim., 31, *b*, 375.

luzione, equilibrio al quale muove incontro, a seconda delle circostanze, o il metallo o il corpo disciolto.

Effettivamente nel caso attuale, si è potuto riscontrare con l'H_2S la presenza di traccie di stagno nelle soluzioni state lungo tempo in contatto col metallo. Parrebbe dunque che l'equilibrio tra elettrodo e soluzione si stabilisse coll'intermediario degli ioni stannosi. Ma notisi che in generale il sistema metallo-metalloione dà dei potenziali ben definiti, e questo è, in particolare, sperimentalmente provato nel caso dello stagno; se qua, nonostante la presenza di cloruro stannoso nella soluzione, questi valori ben definiti non si hanno, ciò può dipendere dalla piccolissima quantità di ioni presenti. Qualunque metallo dà valori oscillanti rispetto a soluzioni dove scarseggino i suoi ioni, se ciò non dipende dalla formazione di ioni complessi, ossia dalla natura degli anioni presenti (come è, ad esempio, il caso dello stagno in una soluzione di stannito alcalino, dove gli ioni stannosi son rari, ma il potenziale ha ciononostante un valore ben riproducibile), ma solo dalla scarsità assoluta, materiale, per così dire, di metallo disciolto. Ora questo è il caso delle soluzioni cromose da noi esaminate. Perchè lo stagno assuma un potenziale di circa 1,05 in confronto all'elettrodo normale al solfato mercuroso (valore intorno a cui si aggirano quelli sperimentalmente misurati) è necessario che gli ioni presenti nella soluzione siano 18×10^{-6} di quelli che si hanno nella soluzione $\frac{N}{1}$ di cloruro stannoso, come risulta applicando la formula di Nernst, nel caso di ioni bivalenti

$$E = K - 0{,}0288 \log C$$

al valore K (— 0,085 in misura *assoluta*, e 0,871 riferito all'elettrodo al Hg_2SO_4) trovato da Neumann pel sistema $Sn - SnCl_2 \frac{N}{1}$.

Non si può estendere questo calcolo alla concentrazione effettiva del sale stannoso, perchè non ne è nota la dissociazione: certo, essa sarà maggiore, poichè il cloruro stannoso ha assai tendenza a formare ioni complessi, e si potranno raggiungere per tal modo i

limiti della dimostrabilità analitica, come si è visto. Ad ogni modo, la quantità di sale stannoso presente è piccolissima; lo scambio di elettricità fra la soluzione e l'elettrodo ha luogo male mediante queste minime quantità, ed ecco manifestarsi in via sussidiaria il fenomeno secondario delle cariche gassose, quel fenomeno che si manifesterebbe in linea esclusiva se lo stagno, come il platino, non fosse capace di emettere esso stesso cationi nella soluzione. Esprimendo la cosa in un'altro modo, può dirsi che a causa della quantità minima di sale stannoso, il potenziale dello stagno si trova spostato fortemente dal lato dello zinco, al di là ossia di quel punto che corrisponde allo sviluppo elettrolitico dell'idrogeno, onde questo sviluppo ha luogo, in piccola quantità, e lo stagno, come conseguenza, viene a caricarsi di gas a un potenziale corrispondente all'idrogeno sviluppato e meno riducente, naturalmente, di quello che esso assumerebbe pel solo fatto degli stannoioni presenti. La carica gassosa viene così a comparire come un fenomeno, che abbassa il potenziale dell'elettrodo, e che, mediante il meccanismo che abbiamo sopra spiegato, può essere ridotto e regolato al punto da far comparire il potenziale vero.

Un appoggio a questo modo di vedere, lo fornisce, a parer mio, il comportamento degli elettrodi di rame e di mercurio. Abbiamo detto che questi si comportano in un modo quantitativamente così irregolare che si è dovuto rinunciare a trarre un serio costrutto dai numeri ottenuti con essi; e appunto può osservarsi che questi metalli manifestano un potenziale elettrolico assai più spostato dal lato dell'ossigeno che non lo stagno (cioè — 0,52 e — 0,98 in misura assoluta rispettivamente) onde le quantità di cationi elementari che essi possono emettere nelle soluzioni cromose sono immensamente minori di quelle per lo stagno, per cui l'equilibrio elettromotore fra questi elettrodi e la soluzione è affidato quasi esclusivamente alle cariche gassose, il cui funzionamento nei metalli in questione è affatto irregolare e insufficiente.

Resta ad aggiungere poche parole intorno all'influenza che ha il trattamento a cui sono stati sottoposti gli elettrodi sulla rapidità con cui assumono il potenziale della soluzione cromosa. La-

sciando stare l'avvivamento meccanico, che non ha nessun preciso significato dal punto di vista, per noi particolarmente interessante, delle cariche gassose, la superficie degli elettrodi può essere avvisata chimicamente sia per polarizzazione catodica (deposizione elettrolitica di stagno) che per anodica (corrosione superficiale con liquidi acidi). La polarizzazione catodica, caricando l'elettrodo di idrogeno, non solo facilita l'assunzione di potenziali corrispondenti al valore riducente della soluzione, ma anche di più spostati dal lato dello zinco; e questi potenziali si mantengono assai ostinatamente per varie ore, come è naturale, visto che il solo depolarizzante può essere il cloruro cromico, di cui è nota la inerzia a reagire in questo senso, qualora si astragga da una lenta diffusione dell'idrogeno nel liquido, e sua eliminazione mediante la corrente di CO_2. La polarizzazione anodica, invece, quale si ha trattando per pochi minuti gli elettrodi con acido cloridrico bollente, sparisce assai più presto, conformemente alla grande attività del depolarizzante, che qui è il cloruro cromoso; d'altra parte, è meno facile ottenere così, di primo inizio, potenziali assai riducenti, inconveniente d'altronde a cui si può facilmente rimediare colle aggiunte successive di sale cromico, come si è sopra spiegato. In pratica perciò si finì col trascurare la rinnovatura galvano-plastica della superficie degli elettrodi, e si preferì avvivarli con acido cloridrico. In accordo a quanto sopra si è esposto, se si manda una corrente per gli elettrodi di stagno mentre si trovano nella soluzione cromosa, si trova che è assai facile fare assumer loro una polarizzazione catodica, mentre sono quasi impolarizzabili anodicamente.

Nella tabella seguente sono riportate, ordinate secondo i valori del rapporto, $\frac{C^{III}}{C^{II}}$, le principali forze elettromotrici E, misurate nella vicinanza dei punti di inflessione, dalle quali si possono dedurre con maggiore verosimiglianza i valori della costante elettrochimica d'equilibrio, K, secondo la più volte citata formula:

$$K = E + 0{,}0577 \log \frac{C^{III}}{C^{II}}$$

Cloruro cromoso cromico
contro l'elettrodo al solfato mercuroso.

$\frac{C^{III}}{C^{II}}$	E (misurato)	K (calcolato)
$\frac{29,8}{70,2}$	1,059	1,039
$\frac{36,9}{63,1}$	1,073	1,060
$\frac{61,1}{38,9}$	1,030	1,041
$\frac{69}{31}$	1,040	1,060
$\frac{79,9}{20,9}$	1,012	1,047
$\frac{80,9}{19,1}$	1,017	1 053

Come si vede, i numeri non mostrano una perfetta con danza tra loro; ma d'altra parte occorre tener presente che si può esigere, per composti così poco maneggevoli come i cromosi, che ora solo, con speciali artifizi, si riesce a poter m rare, la regolarità completa che si osserva, ad es., nei sali fer ferrici. Chiedendo a questi numeri ciò che posson dare, è l concludere che pel cloruro cromoso-cromico combinato all'elett normale all'Hg_2SO_4 la costante di equilibrio elettrochimico è da 1,06 — 1,04 Volta, a 17 gradi.

Dopo questo, non occorre dir molto per gli altri sali cron cromici, acetati, fluoruri, solfati. Si hanno qualitativamente

stessi fenomeni, di potenziali cioè inizialmente non molto concordanti tra i vari elettrodi. che per aggiunta di sale cromico si spostano dal lato dello zinco, e acquistano concordanza migliore.

Mi limito a riportare, per gli acetati, una tabella dei numeri più attendibili ottenuti, da. quali può ottenersi il valore della costante di equilibrio elettrochimico, K. Notisi che questi acetati furono misurati non rispetto all' elettrodo mercuroso all' H_2SO_4, ma, per eliminare le f. e. m. di contatto, come sopra si è spiegato, rispetto ad un elettrodo al KCl, il cui potenziale è minore di 0,396 (valori *assoluti* — 0,956 e — 0,560 rispettivamente), onde per ridurli paragonabili ai precedenti occorre aggiunger loro questo termine di correzione 0,396, ciò che si è fatto nei numeri segnati tra parentesi. Misure dirette fatte rispetto all' elettrodo al H_2SO_4 diedero valori superiori di solo 0,352; la differenza 0,044 col teorico è dovuta alla f. e. m. di diffusione che così viene a stabilirsi tra liquido neutro e liquido acido.

Ecco la tabella:

$\frac{C^{III}}{C^{II}}$	E (misurato)	K (calcolato)
$\frac{34,9}{65,1}$	0,676	0,661 (1,057
$\frac{47,8}{52,2}$	0,650	0,648 (1,044
$\frac{51,7}{48,3}$	0,658	0,660 (1,056
$\frac{63,1}{36,9}$	0,658	0,671 (1,067
$\frac{72,8}{27,2}$	0,620	0,645 (1,041
$\frac{77,1}{22,9}$	0,618	0,648 (1,044
$\frac{87,4}{12,6}$	0,616	0,665 (1,061

Il valore medio della costante di equilibrio, riferita, per formità, all'elettrodo all' H_2SO_4, si può ritenere compreso tra e 1,06.

Quello che si è detto per gli acetati può ripetersi pei fluo Anche questi sono stati misurati rispetto all'elettrodo norma KCl, anche questi possono ridursi all'elettrodo all' H_2SO_4 med la correzione addittiva 0,396, mentre misure dirette diedero 0 356, a causa della f. e. m. di diffusione.

I simboli hanno lo stesso significato che nelle tabelle cedenti :

$\frac{C^{III}}{C^{II}}$	E (misurato)	K (calcolato)
$\frac{11,6}{88,4}$	0,840	0,789 (1,185)
$\frac{12,6}{87,4}$	0,844	0,796 (1,192)
$\frac{19,1}{80,9}$	0,811	0,775 (1,171)
$\frac{32}{68}$	0,810	0,791 (1,187)
$\frac{43,6}{56,4}$	0,784	0,778 (1,174)

Il valore medio della costante di equilibrio, riferita all'eletto all'H_2SO_4, si trova dunque tra 1,17 e 1,19.

Speciale menzione meritano i solfati. Anch'essi mostrano lo so comportamento generale degli altri miscugli cromoso-cro- i, e fra altro lo spostarsi del potenziale prima dal lato dello o, poi da quello dell'ossigeno per aggiunte successive di sale mico; e anche per essi quindi fu scelto a rappresentare il vero enziale della soluzione il punto di inflessione oltre cui cessa variazione paradossale e comincia quella normale della f. e. m. variare del rapporto cromico-cromoso. Se non che, mentre per altri sali esaminati questi punti di inflessione conducono a va- della costante di equilibrio quasi uguali per tutti gli elettrodi er tutte le soluzioni: qua invece si è osservata minore concor- za tra i vari casi, senza che d'altronde vi siano criteri intrin- per attribuire maggior peso agli uni risultati piuttosto che altri. Teoricamente certo dovrebbero esser più vicini alla ve- i valori più elevati della costante di equilibrio, dappoichè

tutti i processi secondari devono tendere ad abbassarli e non accrescerli.

È qui il caso di notare che anche il Peters, nel più volta tato lavoro, misurando il potenziale ossidante in miscugli di s fati ferroso e ferrico, ottenne per la costante K valori assai m concordanti che nel caso del cloruro.

Come elettrodo di riferimento si usò quello all' H_2SO_4; o qui non occorrono correzioni.

Ecco i numeri sperimentalmente trovati:

$\frac{C^{III}}{C^{II}}$	E (misurato)	K (calcolato)
$\frac{36,9}{63,1}$	1,038	1,025
$\frac{37,9}{62,1}$	0,993	0,980
$\frac{56,9}{43,1}$	0,972	0,979
$\frac{60}{40}$	0,984	0,996
$\frac{66,8}{33,2}$	0,963	0,980
$\frac{75,6}{24,4}$	0,999	1,027
$\frac{79,4}{20,4}$	0,951	0,985
$\frac{89,8}{10,2}$	0,980	1,034

I valori della costante di equilibrio oscillano, come si vede, in limiti abbastanza vasti tra 0,98 e 1,03 V.

Poichè il processo sottoposto a misura si svolge esclusivamente tra i cationi, che sono quindi i soli elettromotivamente attivi, avendosi:

$$\overset{++}{Cr} + \overset{(+)}{\underset{(-)}{}} = \overset{+++}{Cr}$$

le f. e. m. misurate dovrebbero essere indipendenti dagli anioni, cioè le costanti d'equilibrio dovrebbero essere le stesse pei quattro sali studiati. Se invece sono differenti ciò è dovuto a un influsso degli anioni che fanno variare il grado di dissociazione delle due forme di combinazione, per cui, là dove apparisce uguale il rapporto tra le quantità complessive di sale al massimo e di sale al minimo, è invece assai disuguale il rapporto tra joni al massimo e joni al minimo.

Sono note le interessanti conclusioni che da questo principio generale ha potuto trarre il Peters nel caso dei sali di ferro (cloruri solfato, fluoruro). Nel caso nostro, vi sarebbe anche lo speciale punto di vista delle due modificazioni dei sali cromici, sali verdi e sali violetti, che si distinguono pel diverso grado di dissociazione, e che dovrebbero perciò avere diversa influenza sulle variazioni della f. e. m. Ma per riconoscere ciò occorrerebbe che gli elettrodi inattaccabili rappresentassero con molta maggiore fedeltà e precisione il vero potenziale della soluzione sottoposta ad esame, occorrerebbe cioè che non ci fossero tutte le irregolarità effettivamente riscontrate. E un'altra cosa pure occorrerebbe in ogni caso: che si avessero delle soluzioni cromose analiticamente pure, e che da esse non si formasse, per decomposizione spontanea, una piccola quantità di sale cromico, per lo più verde, di qualità diversa da quello destinato a far loro equilibrio. Nessuna di queste due condizioni può verificarsi, e allo stato attuale le misure di potenziale ossidante non possono fornire indicazioni precise sulla diversità di azione tra sali verdi e sali violetti. Praticamente infatti non si osservò nessuna differenza ben netta aggiungendo alle soluzioni

di solfato o cloruro cromoso, soluzioni preparate con sale cromico solo verde, o solo violetto, onde in generale si usò quei miscugli dell'una e dell'altra specie che si hanno conservando a lungo in soluzione diluita i sali cromici.

Come conclusione generale, può dirsi che il rapporto tra la jonizzazione del sale cromico e quella del cromoso non è molto differente nei cloruri, negli acetati, e, per quanto lo consente la incertezza dei risultati, nei solfati. Nei fluoruri, che manifestano un potenziale molto più riducente degli altri, gli joni cromici presenti devono essere in numero assai minore, e questo concorda con quanto si sa, dalle esperienze dello Speranski, sulla piccolissima jonizzazione del fluoruro cromico, specialmente della varietà verde, che predominava nelle soluzioni da me usate.

Pongo qui a confronto i potenziali ossidanti dei sali cromoso-cromici da me misurati con quelli corrispondenti ferroso-ferrici, misurati dal Peters. Per maggiore uniformità, li ho riferiti tutti all'elettrodo normale a idrogeno, secondo la proposta di Nernst, Zeit. f. Elektrochem., 7 (253), sottraendo dalle f. e. m. misurate quelle relative ai sistemi: elettrodo normale a mercurio — elettrodo normale a idrogeno.

	Cloruri	Solfati	Fluoruri	Acetati
Ferro.	— 0,705	— 0,657	circa — 0,270	—
Cromo	+ 0,38	circa + 0,33	+ 0.51	+ 0,38

Un esame di questi valori mostra innanzi tutto che mentre c'è parallelismo tra cloruri e floruri (questi più riducenti di quelli) si ha una anomalia pei solfati che, nel caso del cromo, mostrano, in media un potenziale meno riducente, cioè meno spostato dal lato dello zinco, che non i cloruri, mentre nel caso del ferro ha luogo l'opposto.

I numeri inoltre danno un'idea concreta del fortissimo potere riducente delle soluzioni cromose, che nella scala elettrochimica vengono a trovarsi assai al di sopra dell'idrogeno mentre i sali ferrosi si trovano notevolmente al disotto.

I risultati del presente lavoro possono forse riassumersi così.

Partendo dal principio già stabilito che gli elettrodi di platino nelle soluzioni cromose non ne mostrano il vero potenziale riducente, a causa della decomposizione catalitica che il platino opera favorendo lo sviluppo di idrogeno, si è cercato se non si potessero ottenere migliori risultati usando elettrodi di quei metalli che permettono all'idrogeno di assumere un fortissimo stato di soprasaturazione.

Per considerazioni di vario genere si sono scelti ed esaminati in proposito i tre metalli, stagno, mercurio, rame. Tutti hanno dato effettivamente potenziali più riducenti che non il platino, ma solo gli elettrodi di stagno si sono prestati a misure relativamente esatte.

Si sono studiate le condizioni a cui si hanno i risultati più uniformi (stato della superficie metallica, agitazione del liquido), giungendo fra l'altro al risultato che in soluzioni cromose di vario titolo gli elettrodi di stagno presentano il fenomeno paradossale di un potenziale tanto più riducente quanto minore la proporzione di sale cromoso, rispetto al cromico, fenomeno che risulta più chiaro variando in questo senso il contenuto della soluzione in cui gli elettrodi sono già immersi.

Riferendosi al fenomeno analogo, ma di senso inverso, presentato dagli elettrodi di platino in acqua ossigenata, si è trovata la spiegazione del paradosso nelle cariche gassose (idrogeno) degli elettrodi, e nella lentezza a reagire di queste cariche e del sale cromico della soluzione; il che è stato confermato da esperienze di polarizzazione elettrolitica.

Accanto alle cariche gassose perturbatrici si svolgerebbe come fenomeno normale, una dissoluzione nella soluzione cromoso-cromica dello stagno (la cui presenza vi è stata analiticamente dimostrata), e ciò nonostante il fortissimo potere riducente delle soluzioni stesse. Per questo il rame e il mercurio, che vi si sciolgono in grado molto minore, forniscono anomalie maggiori.

Basandosi su quanto precede, si è provato che il valore limite, raggiungibile per aggiunte successive di sale cromico, oltre il quale il comportamento paradossale sopra menzionato non ha più luogo, rappresenta il vero potenziale riducente della soluzione cromica, e a questo modo si è potuto determinare la costante di

equilibrio tra la forma bi- e trivalente nel cromo in soluzione cloridrica, acetica, solforica e fluoridrica. Più riducente delle altre è la soluzione fluoridrica, analogamente a quanto si osserva nel caso dei miscugli ferroso ferrici; ma, a differenza di questi, la soluzione solforica ha pressochè lo stesso potere riducente della cloridrica.

Sull'esistenza di ioni e di molecole idrate in soluzione.

Nota di G. BRUNI e A. MANUELLI [1].

(*Giunta l' 8 Ottobre 1904*).

Negli ultimi dieci anni furono abbastanza numerosi i tentativi di risolvere in base a misure chimico-fisiche l'antica e tanto dibattuta questione se le molecole idrate possano sussistere anche in soluzione. Non si può però dire che nessuno degli autori che si è occupato di tale questione sia arrivato ad un risultato decisivo.

Dalla teoria delle fasi risulta bensì in modo indiscutibile un punto essenziale e cioè che l'esistenza di molecole idrate in soluzione non è affatto connessa in modo necessario col fatto che la soluzione stessa sia satura rispetto ad un simile idrato. Allorchè un sale idrato che si trova al fondo di una soluzione si trasforma in un idrato meno ricco in acqua od in un sale anidro, a tale trasformazione che si compie ad una temperatura determinata e costante, non corrisponde affatto, come si credeva prima, una simile trasformazione *improvvisa* nella soluzione. Con ciò però non è detto che complessi molecolari col solvente non siano capaci di esistenza in seno alla soluzione e che col crescere della temperatura le molecole più ricche in acqua non vadano scindendosi *a poco a poco* in molecole meno idrate ed acqua.

Dopo l'introduzione della teoria di Arrhenius la questione ha subito uno spostamento, inquantochè non si può più parlare esclusivamente di molecole idrate ma altresì di ioni idrati. Con ciò sta connessa la circostanza ben nota che precisamente quei solventi

[1] Un sunto del presente lavoro fu pubblicato già nel n. 33, annata 1904, della Zeitschr. f. Elektrochemie.

che posseggono un maggiore potere ionizzante, hanno altresì la maggiore tendenza a formare complessi cogli elettroliti: accennerò solo ai casi dell'acqua, dell'ammoniaca ed a quello recentemente trovato dal Walden [1] dell'anidride solforosa. Fu perciò emessa ripetutamente — pel primo da G. Ciamician [2] — l'ipotesi che il processo della dissociazione elettrolitica consista in ciò, che parecchie molecole del solvente circondino uno od entrambi gli ioni dell'elettrolita formando con essi dei complessi. Questa ipotesi in seguito agli studii più recenti acquista sempre più di verisimiglianza ed ha ormai trovato numerosi seguaci. Io potrei qui accennare che l'ingresso di una o più molecole di acqua in un ione complesso forma una delle ipotesi fondamentali della *teoria di Werner* e che la formazione di complessi col solvente esercita pure una parte assai importante nella *teoria di Abegg*.

Che semplici misure crioscopiche non siano molto adatte a rivelare una eventuale unione col solvente è chiaro, poichè questa unione non avrebbe per altro effetto che di sottrarre alcune molecole alla massa del solvente senza però alterare il numero delle particelle disciolte. Solamente in soluzioni abbastanza concentrate potrebbe palesarsi una notevole differenza. Per questa via sembra però che siano recentemente giunti a risultati positivi Jones e Getman [3].

Si può anche tentare di ottenere una risposta alla questione dai valori delle velocità di migrazione degli ioni. Di questo argomento si è recentemente occupato H. Euler [4] il quale mediante considerazioni assai persuasive conclude per l'ammissione dell'esistenza di complessi.

Si è poi ripetutamente cercato di utilizzare per la risoluzione di questo problema. miscele ternarie anzichè binarie. Per esempio C. Marie e R. Marquis [5] dimostrarono che la solubilità del cloruro sodico in soluzione quasi satura di solfato sodico non subisce alcuna variazione improvvisa fra 14° e 34° in corrispondenza al punto di trasformazione del sale di Glauber, ciò che del resto

(1) Zeitschr. f. physik. Ch., *42*, 432 (1903).
(2) Zeitschr. f. physik. Ch., *6*, 403 (1890).
(3) Zeitschr. f. physik. Ch., *46*, 244; Berichte, *37*, 1511 (1903).
(4) Arkiv for Kemi, Mineralogi ecc., *1*, 212 (1904).
(5) Zeitschr. f. physik Ch., *45*, 566 (1903).

(come si è notato di sopra) non prova nulla contro la presenza di molecole idrate di Na_2SO_4 nella soluzione.

Si può inoltre chiedersi se nell'elettrolisi di un sale in una miscela di due solventi il rapporto fra questi due ultimi vada mutandosi in vicinanza degli elettrodi, ciò che indicherebbe un trasporto di ioni complessi con uno dei solventi. Lobry de Bruyn e Jungius [1] giunsero a risultati negativi operando su soluzione di nitrato d'argento in miscele di acqua ed alcool metilico: invece Livingstone-Morgan e Kanolt [2] ottennero risultati positivi collo stesso sale sciolto in acqua e piridina.

Dodici anni fa S. U. Pickering [3] mostrò che miscele di H_2SO_4 e di acqua sciolti in acido acetico producono abbassamenti di punto di congelamento che sono molto minori della somma degli abbassamenti che l'acido solforico e l'acqua provocherebbero se vi venissero sciolti separatamente.

Lobry de Bruyn e Jungius [4] sciolsero $NiSO_4 . 7 H_2O$ e $NiSO_4 . 6 H_2O$ in alcool metilico e dagli innalzamenti dei punti di ebollizione dedussero che una molecola d'acqua resta combinata col sale.

Noi riferiamo qui i risultati di alcune determinazioni che si basano sullo stesso principio di quelle dei chimici olandesi. Come solventi vennero impiegati da un lato l'*uretano* il quale sta fra i solventi non dissocianti, dell'altro l'*acetamide* che è dotata di forte potere ionizzante. Impiegammo il metodo crioscopico e come sali disciolti adoperammo i *cloruri di manganese, cobalto, nickel e rame*.

Con ognuno dei due solventi furono eseguite due serie parallele di esperienze: nella prima si scioglieva anzitutto il sale anidro, ciò che era necessario per determinare la sua grandezza molecolare ed eventualmente il grado di dissociazione; poscia si aggiungevano alla soluzione quantità crescenti di acqua per vedere se queste provocassero abbassamenti normali o più piccoli dei normali. Nella seconda serie di esperienze si scioglievano direttamente i sali idrati.

(1) Kon. Akad. Amsterdam, 27 giugno 1903, pag. 97.
(2) Zeitschr. f. physik. Ch., *48*, 6 (1904).
(3) Berichte, *24*, 1579 (1891).
(4) Kon. Akad. Amsterdam, 27 giugno 1903, pag. 91.

I sali anidri venivano preparati per disidratazione dei prepa-ti pure idrati, scaldandoli in corrente di acido cloridrico gassoso; prodotti così ottenuti venivano introdotti in palline di vetro a pareti tili che venivano poi chiuse alla lampada e pesate. Nella deter-nazione si rompevano coll'agitatore dell'apparecchio crioscopico. rante le misure coi sali anidri si faceva passare attraverso l'ap-recchio una corrente di aria secca e privata di anidride carbonica.

I. *Determinazioni in uretano.*

L'uretano impiegato proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e ndeva esattamente a 49°. Come costante di abbassamento mole-lare tenemmo il valore k = 51,4.

L'uretano era già stato impiegato precedentemente come sol-ente per sali inorganici da N. Castoro [1]. Questo autore trovò pel loruro manganoso il peso molecolare semplice, pei cloruri di co-alto e di rame invece valori doppi. Questi ultimi risultati ci sem-rarono già *a priori* assai inverosimili e come risulta dalle nostre servazioni sono infatti assolutamente erronei. Tutti i tre cloruri cennati posseggono molecola semplice disciolti in uretano. Quanto le cause dell'errore commesso da Castoro non sapremmo vera-ente trovare spiegazione alcuna

[1] Questa Gazzetta, 28, II, 317 (1898).

a) *Determinazione coi sali anidri e successiva aggiunta di acqua.*

TABELLA I.

	Uretano gr.	Sale anidro gr.	Concentrazione su 100 gr. di uretano	Abbassamento del punto di congelamento	Pesi molecolari
Cloruro manganoso $MnCl_2 = 125,5$	10,64	0,1110	1,043	0°,48	111,7
	10,64	0,2298	2,159	0°,98	113,3
	10,64	0,3512	3,301	1°,52	111,6
				media	*112,2*
Cloruro di cobalto $CoCl_2 = 129,9$	25,88	0,0646	0,250	0°,10	128,3
	25,88	0,1442	0,557	0°,22	130,3
	25,88	0,3254	1,257	0°,42	133,9
				media	*130,8*
Cloruro rameico $CuCl_2 = 134,5$	22,96	0,1058	0,460	0°,18	131,6
	22,96	0,1968	0,857	0°,33	133,5
	22,96	0,3033	1,321	0°,48	141,4
				media	*135,5*

Un'altra serie di misure eseguite sul cloruro rameico diede per i pesi molecolari i seguenti valori: 135,3; 135,8; 136,2 ($CuCl_2 = 134,5$) [1].

Non potemmo sperimentare con $NiCl_2$ anidro perchè esso è quasi affatto insolubile in uretano.

[1] Nell'ultimo fascicolo dei *Liebig's Annalen* (Bd. *339*, Heft 3, pag. 334 e segg.) i signori *Rügheimer e Rudolft* pubblicano un interessante lavoro sul peso molecolare di molti cloruri metallici. Queste ricerche eseguite col metodo ebullioscopico in alcool amilico condussero pei sali da noi studiati a grandezze molecolari semplici e cioè a risultati perfettamente concordanti coi nostri. Nel loro lavoro però, quantunque inviato alla redazione il 21 febbraio 1905 e cioè sette mesi dopo la nostra prima pubblicazione i signori R. e R. non fanno alcun cenno della medesima nella larga trattazione bibliografica che fanno precedere alla descrizione delle loro esperienze.

TABELLA II.

	Uretano gr.	Sale anidro gr.	acqua gr.	Gr. H_2O su 100 gr. di uretano	Abbassamento del punto di congelamento	Depressioni molecolari
loruro nganoso	10,64	0,3512	0,0446	0,417	0°,83	K = 35,8
	10,64	0,3512	0,1188	1,116	2°,24	36,1
	10,64	0,3512	0,2148	2,019	3°,90	34,8
					media	*35,6*
loruro cobalto	25,88	0,3254	0,1314	0,507	1°,16	K = 41,2
	25,88	0,3254	0,2810	1,086	2°,36	39,2
	25,88	0,3254	0,4152	1,604	3°,38	37,2
					media	*39,2*
loruro ımeico	22,96	0,3033	0,1384	0,603	1°,30	K = 38,8
	22,96	0,3033	0,2689	1,167	2°,49	38,4
					media	*38,6*
					Valore teorico	K = *51,4*

Le esperienze seguenti mostrano che l'acqua sciolta da sola in ano dà abbassamenti pressochè normali, ciò che esclude ogni zione intorno all'influenza dell'acqua stessa.

TABELLA III.

Uretano gr.	Acqua gr.	Gr. H_2O su 100 gr. di uretano	Abbassamento del punto di congelamento	Depressioni molecolari
14,15	0,0798	0,564	1°,465	K = 47,3
14,15	0,1602	1,132	2°,92	46,4
14,15	0,2606	1,842	4°,62	45,1

b) *Determinazioni coi sali idrati*

Noi non ritenemmo necessario di eseguire il calcolo delle e rienze in un modo così complicato come Lobry de Bruyn e J gius; per ogni sale

$$MCl_2 + x\ H_2O$$

noi calcoliamo il fattore

$$i = \frac{K_{trov.}}{K_{cal.}}\ ;$$

se le molecole del sale si fossero totalmente separate dalle m cole di acqua di cristallizzazione sarebbe evidentemente

$$i = 1 + x.$$

La differenza

$$n = 1 + x - i$$

dà quindi il numero delle molecole di acqua che sono rimast gate con ogni molecola di sale

TABELLA IV.

	Uretano gr.	Sale idrato gr.	Concentrazione su 100 gr. di uretano	Abbassamento del punto di congelamento	Depressione molecolare	i	$n = 1+x-i$
$MnCl_2 . 4 H_2O$ = 197,5	11,42	0,1120	0,980	1°,14	229,8	4,47	0,53
	11,42	0,2010	1,760	1°,97	221,1	4,30	0,70
	11,42	0,3018	2,643	2°,81	209,5	4,08	0,92
					medie	*4,28*	*0,72*
$CoCl_2 . 6 H_2O$ = 238,0	15,04	0,1030	0,685	0°,90	305,6	5,95	1,05
	15,04	0,1998	1,328	1°,65	295,7	5,77	1,23
	15,04	0,3290	2,187	2°,58	280,8	5,46	1,54
					medie	*5,73*	*1,27*
$NiCl_2 . 6 H_2O$ = 237,7	18,87	0,1486	0,787	1°,00	302,2	5,88	1,12
	18,87	0,3772	1,469	1°,74	279,2	5,48	1,52
	18,87	0,5358	2,310	2°,50	257,3	5,00	2,00
					medie	*5,44*	*1,56*
$CuCl_2 . 2 H_2O$ = 170,5	9,58	0,0904	0,943	0°,70	125,9	2,45	0,55
	9,58	0,1736	1,812	1°.28	119,8	2,33	0,67
	9,58	0,2661	2,778	1°,92	117,2	2.28	0,72
					medie	*2,34*	*0,66*

Da entrambe le serie di esperienze in uretano risulta quindi concordemente ed in buon accordo coi risultati di Lobry de Bruyn e Jungius che una parte dell'acqua di cristallizzazione resta legata al sale anche in soluzione.

II. *Determinazioni in acetamide.*

La acetamide impiegata proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e fondeva esattamente a 82°.

Il comportamento di questo corpo come solvente non era stato fin qui studiato accuratamente. N. Castoro (loco citato) asserisce che esso è inservibile come solvente crioscopico, poichè per ripetute fusioni perderebbe ammoniaca e altererebbe continuamente il suo punto di congelamento. Noi trovammo che questa affermazione, che già *a priori* sembra assai inverosimile per un corpo che bolle inalterato a 221°, è assolutamente infondata. L'acetamide è anzi, se si lavora in una corrente di aria secca, un ottimo solvente crioscopico che permette letture rapide ed esatte. La costante di abbassamento molecolare venne determinata da uno di noi assieme ad A. Trovanelli in un lavoro già presentato a questa Gazzetta ed ha il valore k = 36,3.

Riguardo alle proprietà ionizzanti dell'acetamide non si hanno finora esperienze dirette; però Walden nelle sue belle ed estese ricerche sui solventi organici (1) trovò che l'acetamide possiede una costante dielettrica altissima (D. E. K = 59,2) che lascia aspettare senz'altro un potere ionizzante assai energico. Per formarci direttamente un'idea di queste proprietà dissocianti noi eseguimmo una determinazione di peso molecolare del *ioduro potassico* e trovammo che questo sale è completamente dissociato.

TABELLA V.

Acetamide gr.	KI gr.	Concentrazione su 100 gr. di acetamide	Abbassamento del punto di congelamento	Pesi molecolari	*i*
				KJ = 166,0	
10,63	0,0544	0,512	0°,23	81,2	2,0
10,63	0,1326	1,248	0°,58	78,6	2,1
10,63	0,2366	2,226	0°,98	82,9	2,0

Il calcolo delle esperienze coi sali idrati deve naturalmente esser eseguito qui in una forma alquanto modificata. Prima bisogna determinare il grado di dissociazione e quindi il fattore *i* del

(1) Zeitschr. f. physik. Ch., *46*, 103, 175 (1903).

idro. Determinato ora coi sali idrati il valore i_1, la diffe-

$$i_1 - i$$

il numero delle molecole d'acqua, che si sono separate dal

erminazione coi sali anidri e success va aggiunta di acqua.

TABELLA VI.

	Acetamide gr.	Sale anidro gr.	Gr. di sale su 100 gr. di acetamide	Abbassamento del punto di congelamento	Pesi molecolari (K = 36,3)	Depressioni molecolari	i
	17,99	0,2022	1,124	0°,80	51,0	89,3	2,46
$_2$ = 125,5	17,99	0,4262	2,369	1°,69	50,9	89,5	2,47
	17,99	0,6212	3,453	2°,29	54,7	83,2	2,29
						media	*2,41*
	13,13	0,0632	0,481	0°,28	62,4	75,6	2,08
$_2$ = 129,9	13,13	0,1461	1,113	0°,62	66,2	71,3	1,96
	13,13	0,2327	1,772	0°,86	74,8	63,0	1,74
						media	*1,93*
	14,97	0,1200	0,801	0°,38	76,5	63,8	1,76
= 134.5	14,97	0,2186	1,460	0°,67	79,1	61,7	1,70
	14,97	0,3184	2,127	0°,95	81,3	60.1	1,65
						media	*1,70*

TABELLA VII.

	Acetamide gr.	Sale anidro gr.	Acqua gr.	Gr. H_2O su 100 gr. di acetamide	Abbassamento del punto di congelamento	Depressioni molecolari
$MnCl_2$	17,99	0,6212	0,0950	0,528	1°,09	K = 37,2
	17,99	0,6212	0,2150	1,195	2°,43	36,6
	17,99	0,6212	0,3622	2,013	4°,01	35,9
					media	*36,5*
$CoCl_2$	13,13	0,2327	0,0990	0,754	1°,57	K = 37,5
	13,13	0,2327	0,2120	1,615	3°,15	36,3
					media	*36,9*
$CuCl_2$	14,97	0,3184	0,1197	0,799	1°,78	K = 40,1
	14,97	0,3184	0,2406	1,607	3°,42	39,2
					media	*39,6*
					valore teorico	*K = 36,3*

Come si vede dalle tabelle 6 e 7 tutti i cloruri impiegati sono assai largamente dissociati.

L'aggiunta di acqua provoca abbassamenti affatto normali.

Anche qui non potemmo sperimentare col cloruro di nichel anidro perchè quasi insolubile in acetamide.

b) *Determinazioni coi sali idrati.*

TABELLA VIII.

	Acetamide gr.	Sale idrato gr.	Gr. di sale su 100 gr. di acetamide	Abbassamento del punto di congelamento	Depressioni molecolari	i_1	$i_1 - i$
$MnCl_2 . 4H_2O$ = 197,5	11,25	0,0876	0,778	0°,88	223,3	6,16	
	11,25	0 1879	1,671	2°,07	244,7	6,74	
	11,25	0,2804	2,501	3°,03	239,3	6,59	
					media	*6,50*	*4,09*
$CoCl_2 . 6 H_2O$ = 238,0	9,82	0,0858	0,873	1°,11	302,6	8,34	
	9,82	0,1762	1,794	2°,23	295,8	8,15	
	9,82	0,2702	2,750	3°,38	292,5	8,00	
					media	*8,18*	*6,25*
$NiCl_2 . 6H_2O$ = 237,7	13,57	0,1213	0,894	1°,25	332,4	9,16	
	13,57	0,2411	1,777	2°,45	327,7	9,03	
	13,57	0,3629	2,674	3°,45	306,7	8,45	
					media	*8,88*	—
$CuCl_2 . 2 H_2O$ = 169,5	12,43	0,0976	0,785	0°,53	114,7	3,16	
	12,43	0,2002	1,610	1°,10	115,8	3,19	
	12,43	0,3050	2,454	1°,71	118,1	3,25	
					media	*3,20*	*1,50*

Da questa tabella come pure dalla tabella 7 risulta che per tutti i sali, fatta eccezione del cloruro rameico, tutta l'acqua è stata scissa all'atto della soluzione.

Il cloruro rameico sembra trattenere una mezza molecola d'acqua; siccome però inversamente per l'aggiunta di acqua alle

soluzioni di $CuCl_2$ anidro si hanno abbassamenti normali, c risultato rimane incerto.

Per spiegare la scissione dell'acqua nelle soluzioni di a mide si possono fare due ipotesi, le quali probabilmente c spondono entrambe alla verità.

Da un lato l'acetamide ha, come solvente ionizzatore ene una grande tendenza a formare essa stessa complessi coi sali s Composti d'addizione cristallini dell'acetamide coi cloruri d balto, nichel e rame sono effettivamente conosciuti [1].

D'altra parte si può supporre che alla temperatura abba alta (82°) a cui fonde l'acetamide gli ioni idratati non siano pi paci di esistenza.

Era nostra intenzione di eseguire esperienze colla forma che possiede una costante dielettrica anche più forte dell'a mide (Walden, loco citato, D. E. K > 84; D. E. K dell'acqua = e che congela a + 1°. Le proprietà fortemente riducenti di qu corpo lo rendono però inservibile per i nostri scopi.

Riassunto dei risultati.

1. I cloruri di manganese, cobalto e rame corrispondono soluzione di uretano alle formole semplici $MnCl_2$, $CoCl_2$ e Cu

2. $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ e $CuCl_2$ sciolti in uretano tratt gono legata una parte della loro acqua di cristallizzazione.

3. L'acetamide è (in accordo colla sua alta costante die trica) un mezzo ionizzante assai energico; il ioduro di pota scioltovi è completamente dissociato.

4. I cloruri anidri $MnCl_2$, $CoCl_2$ e $CuCl_2$ sono in soluzi di acetamide assai largamente dissociati.

5. Sciogliendo in acetamide gli idrati salini $MnCl_2 . 4H$ $CoCl_2 . 6H_2O$, $NiCl_2 . 6H_2O$ tutta l'acqua di cristallizzazione v separata dalla molecola del sale.

Bologna, Laboratorio di chimica generale, luglio 1904.

[1] Beilstein. Hand. d. organ. Ch., 3 Aufl., Bd. I, pag. 137.

Sopra alcune condensazioni pirroliche.

NOTA I DI G. PLANCHER e E. TORNANI [1].

(Giunta il 30 settembre 1904).

Alcune scoperte degli ultimi anni hanno rinnovato l'interesse dei chimici pei composti pirrolici. Si é infatti dimostrato che molte delle sostanze più importanti, che si estraggono dagli organismi viventi, quali i pigmenti del sangue e della bile da una parte, ed i corpi clorofilliani dall'altra, e alcuni tra gli alcaloidi più interessanti, sono derivati complessi nella cui molecola uno scheletro pirrolico è contenuto, e, si direbbe, forma la parte fondamentale.

Di pari passo si sono venuti discoprendo metodi coi quali si conosce la presenza di tale nucleo nelle molecole organiche più complesse, e si giunge a derivati abbastanza semplici del pirrolo.

Al contrario è ancora completamente ignoto o quasi il meccanismo per cui gli atomi si addensano intorno al nucleo pirrolico; e i nuclei pirrolici l'un l'altro saldandosi, formano derivati più complessi, ad imitazione dei corpi naturali.

Questo, a nostro modo di vedere, costituisce una delle parti più importanti dello studio dei pirroli.

Le polimerizzazioni e prodotti di condensazione conseguenti di alcuni pirroli furono studiati con cura da M. Dennstedt con alcuni suoi collaboratori; hanno però, sempre, condotto a prodotti di natura indolica solamente.

Così é noto da gran tempo che scaldando il pirrolo con acidi minerali diluiti, si ottiene una polvere rossa di composizione variabile detta *rosso di pirrolo*, che si origina dalla condensazione di più molecole di pirrolo con eliminazione di ammoniaca.

Così pure è noto che, facendo passare acido cloridrico gassoso in una soluzione eterea di pirrolo, dopo alquanto tempo si separa il cloridrato di tripirrolo $(C_4 H_5 N)_3$, ed è notevole che questo corpo scaldato a 300° si decompone in ammoniaca, pirrolo e indolo [2]. Anche questa dunque è una nuova maniera di conden

[1] Vedi Rend. Accad. Lincei, XI, 2° sem., 210.

[2] Dennstedt u. Zimmermann, Ber. deutsch. Chem. Gesell., 21, 1478, Dennstedt, ibid. 21, 3429; Dennstedt, u. Voigtländer, ibid. 27, 476.

sazione che questo corpo può subire e che analogamente si osserva nei pirroli alchilati.

Dennstedt poi recentemente ha trovato che scaldando il pirrolo con acido cloridrico o solforico al 10 % e distillando in corrente di vapore d'acqua il prodotto, con potassa, dopo averlo lasciato a sè alcun tempo, si formava indolo, con discreto rendimento (1).

Tuttavia queste reazioni erano conosciute solo nei prodotti definitivi: a noi importava di studiare delle condensazioni con processi più blandi e tali da permettere di seguirne le fasi successive.

Un primo punto d'attacco della questione ci era dato dal modo col quale, secondo Zanetti e Cimatti (2), si riduce con polvere di zinco e acido acetico l'$\alpha.\alpha'$-dimetilpirrolo, ad una base della composizione C_{12} H_{17} N, la quale, evidentemente, prende origine non da una semplice idrogenazione, ma dalla contemporanea condensazione di due molecole dello stesso pirrolo.

I risultati di Zanetti e Cimatti furono pienamente da noi confermati.

A questo proposito, riprendemmo in esame questa base e potemmo notare, fra l'altro, che essa si forma, quantunque in quantità esigua, anche riducendo il dimetilpirrolo simmetrico col metodo di Knorr (3), vale a dire con zinco ed acido cloridrico, insieme alla $\alpha.\alpha'$-dimetilpirrolina, e che viceversa anche col metodo Zanetti e Cimatti si riscontra questa pirrolina tra i prodotti dell'azione dello zinco e dell'acido acetico.

Merita di essere accennato che noi potemmo accumulare e conservare della base pura per un certo tempo, trasformandola nel suo jodidrato mediante acido jodidrico secco in soluzione eterea.

Il jodidrato è un prodotto stabile che si purifica cristallizzandolo dall'alcool assoluto.

Si presenta in prismi incolori che a 270° non fondono ancora. All'aria umida assume lentamente una tinta verdiccia.

(1) Dennstedt, Chemicker Zeitung, 1901, Zweites semester, 1018.
(2) Ber. deutsch. Chem. Gesell., 30, 1588.
(3) Ludwig Knorr u. Paul Rabe, Ber. deutsch. Chem. Gesell., 34, 3491.

La sua composizione è in realtà quella che richiede la formula $C_{12}H_{17}N.HI$.

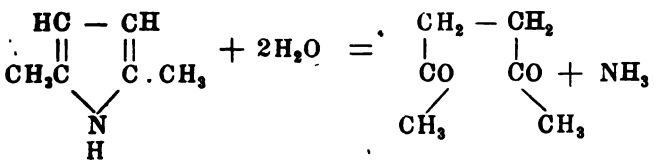
Infatti:

Gr. 0,2001 di sostanza diedero gr. 3,3493 di CO_2 e gr. 0,1106 di H_2O.

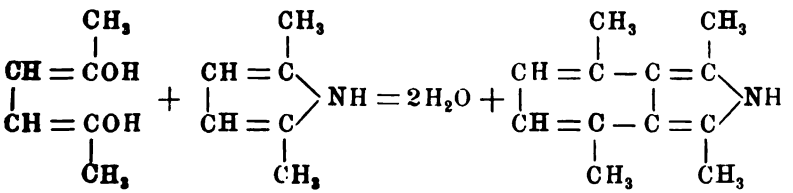
In 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{18}NI$
C = 47,61	C = 47,52
H = 6,18	H = 5,99

La formazione di questa base si può spiegare, secondo noi, ammettendo che dapprima il dimetilpirrolo per azione dell'acetato di zinco si idrolizzi in acetonilacetone ed ammoniaca:



e l'acetonilacetone formatosi, attraverso la sua forma enolica, si condensi con una molecola di dimetilpirrolo ancora inalterato, formando un corpo $C_{12}H_{15}N$:



il quale soggiace alla riduzione e dà la base $C_{12}H_{17}N$:

1) $C_6H_9N + 2H_2O = C_6H_{10}O_2 + NH_3$

2) $C_6H_9N + C_6H_{10}O_2 = C_{12}H_{15}N + 2H_2O$

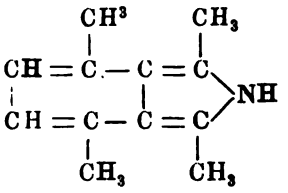
3) $C_{12}H_{15}N + H_2 = C_{12}H_{17}N$

La dimostrazione più diretta di questa ipotesi, doveva aversi

condensando il dimetilpirrolo simmetrico con acetato di zinco in soluzione acetica.

Prodotto di condensazione

dell' α.α' - dimetilpirrolo con acetato di zinco.

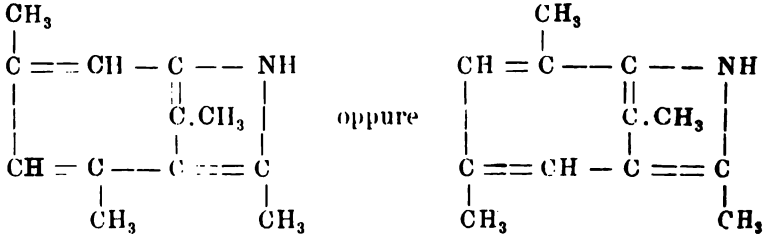


Bollendo per 24 ore l'α.α' - dimetilpirrolo con acetato di zinco in soluzione acetica e distillando il prodotto, previa neutralizzazione, in corrente di vapore d'acqua, abbiamo ottenuto un corpo cristallino in squammette, ma in quantità troppo piccola per essere studiato, vista anche la sua facile decomponibilità all'aria che lo arrossa rapidamente e lo resinifica.

Cob l'α.β' - dimetilpirrolo invece questa reazione si compie assai più facilmente. Da esso si forma una base della composizione $C_{12}H_{15}N$.

Prodotto di condensazione

dell' α.β' - dimetilpirrolo con acido acetico e polvere di zinco



Si pongono a bollire in un pallone, a ricadere, per tre giorni consecutivi 10 grammi di α.α' - dimetilpirrolo in circa 400 grammi di acido acetico al 90 %, con 10-15 grammi di polvere di zinco, avendo cura di aggiungere questa a piccole porzioni per tutta la durata dell'ebollizione. Si separa poscia per filtrazione, dal liquido

llente, la polvere di zinco rimasta inalterata, si lava con acido etico pure bollente e si scaccia dal filtrato l'acido acetico nel oto fino quasi a siccità.

Si satura il residuo con potassa e si distilla in corrente di por d'acqua. Insieme a poco dimetilpirrolo inalterato, passa una stanza, che si condensa, nella canna del refrigerante e nel raglitore, in una massa lievemente gialla. Essa viene raccolta per trazione e seccata rapidamente nel vuoto sull'acido solforico. ristallizzata ripetutamente dall'alcool assoluto si ottiene in aghi colori che fondono a 74°.

L'analisi e la determinazione crioscopica del peso molecolare, tta in benzolo, dimostrano che le compete la formula $C_{12}H_{15}N$.

Infatti:

Gr. 0 2035 di sostanza diedero gr. 0,6197 di CO_2 e 0,1638 di H_2O.

Gr. 0,1738 di sostanza diedero cc. 12,8 di N misurato a 24° e 761 m di pressione.

Calcolato per $C_{12}H_{15}N$; in 100 parti:

C = 83,18	Trovato C = 83,05
H = 8,73	H = 9,00
N = 8,11	N = 8,25

Determinazione del peso molecolare:

Benzolo	Sostanza	Δ	K	Peso molecolare trovato	Calcolato
8,83	0,1003	0,350	51	166	173
8,83	0,1938	0,655	—	171	

Questo nuovo composto all'aria dopo qualche tempo assume na colorazione verde; è basico; a freddo non reagisce con cloruro di metile: non dà le reazioni dei pirroli coll'isatina e col nantrenchinone; assai debolmente ed in modo incerto la reazione del fuscello d'abete. Non dà con acido ossalico anidro la reazione degli indoli di Angeli.

Con cloruro mercurico in soluzione alcoolica dà un composto olido, giallo, cristallino che fonde a 150°.

Dà un cloroaurato in begli aghi o prismi giallo-chiari che

fondono a 109° e che corrispondono all' analisi alla formula $C_{12}H_{16}NAuCl_4$.

Infatti:

Gr. 0,4222 di sostanza diedero gr 0,1614 di Au

In 100 parti:

Calcolato per $(C_{12}H_{16}N)AuCl_4$; trovato

Au	Au
38,23	38,43

Dà un cloroplatinato in cristalli giallo-aranciati che fondono con decomposizione a 213°.

Da ciò si vede come nelle identiche condizioni il dimetilpirrolo simmetrico e il dimetilpirrolo asimmetrico si comportino in modo diverso, poichè, mentre il primo, oltre al processo di condensazione, subisce un'ulteriore processo di riduzione, il secondo invece si condensa soltanto senza ridursi.

La stessa base infatti sopradescritta $(C_{15}H_{16}N)$ si ottiene anche condensando il dimetilpirrolo asimmetrico con acetato di zinco ed anzi questo è il metodo migliore per ottenerla.

Prodotto di condensazione

dell' α . β' · dimetilpirrolo con acetato di zinco

Si pongono a bollire a ricadere per 24 ore consecutive 5 grammi di dimetilpirrolo asimmetrico con 150 grammi di acido acetico al 90 % e 10 grammi di ossido di zinco. Operando poscia come nella preparazione precedente si ottiene anche in questo caso il medesimo prodotto $C_{12}H_{15}N$, come risulta dall'analisi:

Infatti:

Gr. 0,1952 di sostanza diedero gr. 0,5943 di CO_2 e 0,1620 di H_2O.

Calcolato per $C_{12}H_{15}N$; in 100 parti:

C = 83,18	Trovato C = 83,04
H = 8,73	H = 9,28

La reazione avviene secondo l'equazione:

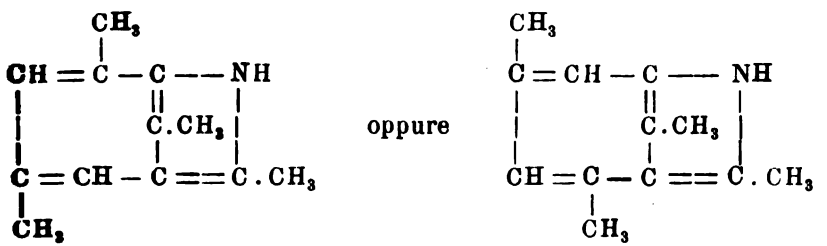
$$2C_6H_9N = C_{12}H_{15}N + NH_3$$

si può interpretare nel senso che l'α.β'-dimetilpirrolo si idrozzi dapprima in metillevulinaldeide, e questa si condensi col pirrolo ancora inalterato con eliminazione di acqua:

$$C_6H_9N + H_2O = C_6H_{10}O_2 + NH_3$$

$$C_6H_9N + C_6H_{10}O_2 = C_{12}H_{15}N + 2H_2O$$

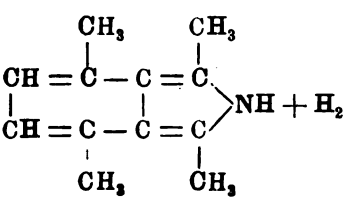
Le formule che si possono assegnare a questa nuova base sono le seguenti:



oppure

e allo stato attuale non possiamo ancora dire con sicurezza quale delle due sia la più probabile.

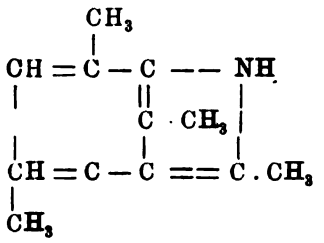
Mentre per la base di Zanetti e Cimatti, lasciando impregiudicata la questione dell'idrogenazione, si può assumere la formula:



Secondo quanto si è detto era prevedibile che si potessero ottenere prodotti simili di condensazione con l'acetonilacetone; e così è realmente.

Prodotto di condensazione

dell' α . β' - dimetilpirrolo con acetonilacetone



Si pongono a bollire a ricadere per circa 30 ore consecutive 2 gr. di dimetilpirrolo asimmetrico e 3 gr. di acetonilacetone con 3 gr. di ossido di zinco e 100 cc. di acido acetico al 90 %. Si distilla questo nel vuoto e il residuo al vapor d'acqua. Anche in questo caso si ottiene una massa gialliccia che si condensa nella canna del refrigerante. Per ripetute cristallizzazioni dall'etere di petrolio secco si ottiene in squammette bianche, di splendore setaceo, che fondono a 135° ed hanno la composizione $C_{12}H_{15}N$, come risulta dall'analisi.

Infatti:

Gr. 0, 1750 di sostanza diedero gr. 5357 di CO_2 e gr. 0,1422 di H_2O.

Calcolato per $C_{12}H_{15}N$; in 100 parti:

C = 83,18	Trovato C = 83,33
H = 8,73	H = 9,09

E' un corpo basico che non dà le reazioni dei pirroli.

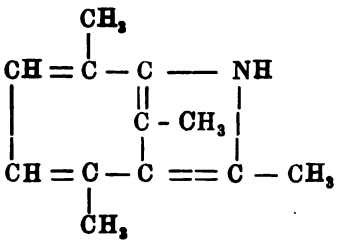
Dà un cloroaurato giallo-chiaro che riscaldato annerisce verso i 115° e fonde con decomposizione a 157°: La sua composizione corrisponde dall'analisi alla formula $(C_{12}H_{16}N)AuCl_4$. Infatti:

Gr. 0,2146 di sostanza diedero gr. 0,0822 di Au.

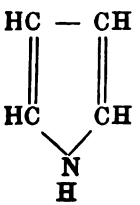
Calcolato per $(C_{12}H_{16}N)AuCl_4$; in 100 parti:

Au	Trovato Au
38,23	38,30

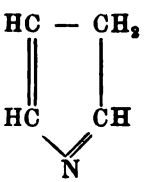
Con ogni probabilità la base ora descritta possiede la formula:

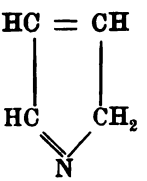


Non faremo qui la questione se i pirroli per dare queste condensazioni reagiscano piuttosto secondo la formula consueta:



secondo le tautomere formule pirroleniniche:





giacchè la natura dei prodotti finali non varia per ciò, ma anche questa parte verremo in seguito esaminando.

Abbiamo intanto osservato che queste condensazioni sono proprie dei composti γ-dicarbonilici; l'acetilacetone, ad esempio, non dà queste condensazioni.

Non vogliamo infine mancare di far notare la lontana analogia che presentano gli scheletri atomici dei nostri alcaloidi con quelli degli alcaloidi della belladonna e dello *erythroxylon coca* nei probabilmente aggruppamenti simili od analoghi si rinvengano nei prodotti naturali.

Noi proseguiamo nello studio di queste reazioni.

Bologna, Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Sulla dissociazione graduale nell'acido mellitico.

Nota di A. QUARTAROLI

(*Giunta il 4 ottobre 1904*).

Lo studio della dissociazione graduale dell'acido mellitico, e della affinità dell'acido mellitico stesso e dei suoi sali acidi, fin non ancora fatto per quanto a me consta, poichè le esperienze e guite in proposito si limitano alla misura della conducibilità el trica dell'acido libero [1] e quindi stabiliscono semplicemente l' finità di questo, presenta un particolare interesse perchè atto mettere in evidenza meglio che per altri acidi polibasici, alcu delle leggi della dissociazione graduale.

Mentre si hanno numerosissime determinazioni dell'affinità vari sali acidi organici della serie grassa, non vennero anc eseguite ricerche a proposito di sali acidi aromatici, per quanto conoscano invece le costanti di dissociazione di un grande n mero di acidi aromatici liberi. Ora l'acido mellitico si presta be anche per la sua solubilità nell'acqua a raffronti fra l'affinità p pria a quella dei cinque sali acidi ai quali può dare origine. P il numero notevole di carbossili contenuti in quest'acido, ris particolarmente interessante vedere come decresca l'energia ac dei diversi atomi di idrogeno, poichè le determinazioni eseg fin qui si limitano ad acidi bicarbossilici e tricarbossilici.

L'Ostwald dedusse dalle proprie ricerche e da quelle di al autori che s'occuparono della dissociazione graduale e della af nità dei sali acidi (Trevor, Noyes, Dubrunfaut, Rayman, ecc.) principio che negli acidi polibasici la costante K_2 d'affinità d sale monometallico è sempre minore di quella K_1 dell'acido lib e tanto più piccola quanto più alta è la costante K_1. Nel ca dell'acido mellitico in cui si possano considerare le sei costa successive K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6 dell'acido libero e dei sali mon bi-..... metallici è facile dedurre dal principio dell'Ostwald d

[1] Berthmann, Zeit. für Phys. Chemie. 5,398.

nelle ultime costanti la decrescenza deve diventare molto più lenta che nelle prime, tendendo le costanti stesse a un limite determinato. E questo era ciò che principalmente importava verificare.

In queste ricerche non si può, come è noto, valersi della conducibilità elettrica perchè nei sali acidi oltre agli ioni provenienti dalla ulteriore dissociazione dell'anione, abbiamo gli ioni metallici. Perciò bisogna ricorrere, come per primo suggerì l'Ostwald, alla velocità d'inversione del saccarosio, o anche alla catalisi dell'acetato di metile o dell'acetamide.

Una prima indicazione si può avere facendo cogli acidi o coi sali acidi purissimi soluzioni di titolo noto e poscia eseguendo la titolazione mediante le soluzioni normali di basi energiche come soda o barite e impiegando indicatori di diversa sensibilità. Così p. e. in moltissimi acidi organici polibasici della serie grassa da me esaminati, quali acidi ossalico, malonico, succinico, malico, tartarico, citrico ecc., la titolazione corrisponde perfettamente alla pesata usando indicatori sensibilissimi rispetto agli acidi (cioè richiedenti una minima concentrazione di ioni idrogeno per passare allo stato molecolare) quali fenolftaleina, acido rosolico, trapeolina 000, ecc.; invece usando indicatore poco sensibile agli acidi, quali p. es. lacmoide, metil-orange, tropeolina ecc., si constata colla titolazione la presenza d'un solo idrogeno acido, e ciò anche abbastanza nettamente, specie adoperando il metil-orange. E ciò anche per acidi tribasici quali l'acido citrico il quale si comporta come monobasico col detto indicatore, tribasico colla fenolftaleina e con nessuno dei principali indicatori noti (anche di media sensibità) si mostra bibasico, facendo così sospettare una decrescenza rapidissima nell'acidità dal primo al secondo idrogeno, ma più lenta dal secondo al terzo.

Ora in tali esperienze m'ha particolarmente colpito il *comportamento dell'acido mellitico cogli indicatori*. Anzitutto la pesata corrisponde perfettamente alla titolazione usando un indicatore sensibile agli acidi come la fenolftaleina e questo intanto indica che il decremento delle successive costanti d'affinità (che indicheremo con K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6,) non dev'essere tanto forte, perchè altrimenti gli ioni idrogeno provenienti dall'ultima dissociazione non sarebbero rilevati nettamente neanche con indicatori sensibili, come avviene, p. es., per il terzo atomo d'idrogeno del-

l'acido fosforico. Ma quello che più ancora è notevole è il fatto che rispetto a un indicatore sì poco sensibile verso gli acidi come il metil-orange, l'acido mellitico si comporta come tribasico, mentre tutti gli altri acidi polibasici esaminati si comportano come monobasici; non solo, ma il passaggio alla colorazione gialla è netto per quanto dopo la saturazione di due carbossili vi sia un leggero cambiamento di tono nella colorazione rossa

Per quanto poi abbia fatti molti tentativi con indicatori di media sensibilità qual fenacetolina, ematossilina ecc., non m'è riuscito di trovarne alcuno rispetto al quale l'acido mellitico si comporti come bi-, tetra-, o penta-basico; rispetto ai detti indicatori l'acido mellitico si mostra o tribasico o esabasico *per quanto non si abbiano passaggi ben netti.*

Questo porterebbe già a sospettare una discontinuità nella decrescenza delle sei costanti K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6, cioè un salto brusco fra K_3 e K_4; come infatti confermano le esperienze seguenti.

Per procedere alla determinazione quantitativa dell'ione idrogeno nelle soluzioni di acido mellitico e dei suoi cinque sali acidi, mi valsi dell'espediente più comunemente all'uopo indicato, cioè dell'inversione del saccarosio. In queste esperienze venne impiegato acido mellitico purissimo di Kahlbaum; come già ho accennato, la titolazione, eseguita mediante soda normale e usando come indicatore la fenolftaleina corrispondeva esattamente alla pesata.

Vennero sperimentate soluzioni acide ottenute sciogliendo la grammimolecola in 10 litri (senza per altro dividere come nella preparazione delle soluzioni decinormali per la basicità dell'acido o dei sali acidi impiegati): al momento opportuno veniva aggiunto saccarosio purissimo cristallizzato in quantità tale che nella soluzione si avesse la concentrazione di 2 %. La reazione avveniva in piccoli matraccini di 50 c.c. di capacità, collocati in un gran bagno a temperatura costante: al momento opportuno si toglievano detti matraccini dal bagno e se ne versava il contenuto in un matraccio contenente 50 c.c. di una soluzione di soda al 5 %. Poscia lo zucchero invertito veniva determinato mediante il liquido di Fehling, preparato mediante le note formule (50 cc. ogni determinazione), raccogliendo in appositi filtri doppi l'ossido di rame,

lavando con estrema accuratezza ed eseguendo infine la riduzione in corrente d'idrogeno.

Il calcolo del saccarosio corrispondente alle quantità pesate di rame metallico venne fatto mediante le tavole di Flerzel, Preuss e Gerken [1].

Anzitutto ho fatto alcune esperienze preliminari per stabilire la temperatura più opportuna per eseguire le esperienze. E' noto che la velocità d'inversione cresce rapidissimamente colla temperatura, tanto che per alcuni acidi alla temperatura d'ebollizione è migliaia di volte più forte che a 25°; è evidente che trattandosi nel caso in esame di determinare alla stessa temperatura sei costanti probabilmente diversissime, bisognava tenersi a una via di mezzo per non dovere impiegare un tempo eccessivamente breve per le ricerche delle prime costanti e troppo lungo per le ultime.

Dopo alcune prove ho trovato conveniente la temperatura di 60 centigradi, alla quale perciò vanno riferite tutte le costanti.

La costante K veniva al solito dedotta mediante la nota equazione delle reazioni monomolecolari $K = \frac{1}{t} \log. \frac{A}{A-x}$ essendo A la quantità iniziale di saccarosio e x la quantità scomposta nel tempo t (il calcolo è fatto in logaritmi naturali).

Nell'ultima colonna ho riportato le costanti relative ottenute riferendole a quella dellacido mellitico posto eguale a 100.

(1) Flerzel, Preuss e Gerken, Zeit. des Verein die Rübenzucker Industrie, V. Tollnes, Hidrates de Carbone, p. 492.

	t in minuti	x	$\log \frac{A}{A-x}$	K	
Acido mellitico. . .	9	0,1200	0,128880	0,0143208	
	15	0,1950	0,2168288	0,0144552	
			Media	0,0143880	100
Mellitato monosodico	15	0,0838	0,0874389	0,0058292	
	30	0,1600	0,1742429	0,0058080	
			Media	0,0058186	40,
Mellitato bisodico.	30	0,0619	0,0615013	0,0020500	
	80	0,1525	0,1653876	0,0020673	
			Media	0,0020586	14,
Mellitato trisodico.	50	0,0173	0,0173441	0,0003468	
	80	0,0225	0,0227336	0,0002841	
	600	0,1802	0,1986363	0,0003206	
			Media	0,0003171	2,
Mellitato tetrasodico	50	0,0096	0,0095516	0,0001910	
	600	0,1340	0,1438040	0,0002396	
			Media	0,0002153	1
Mellitato pentasodico	80	0,0102	0,0102448	0,0001280	
	600	0,0980	0,1030718	0,0001717	
			Media	0,0001495	

Da questi dati emerge subito ciò che già gl'indicatori avevano fatto sospettare; cioè che le tre prime costanti sono abbastanza elevate e che il decremento è lentissimo in confronto di tutti gli altri acidi polibasici fin qui esaminati, in cui talora la seconda costante è oltre a cento volte più piccola della prima.

Si nota inoltre un salto brusco fra la terza e la quarta costante.

Infatti i rapporti fra una costante e la successiva sono:

$$\frac{K_1}{K_2} = 2{,}47\,;\ \frac{K_2}{K_3} = 2{,}82\,;\ \frac{K_3}{K_4} = 6{,}49\,;\ \frac{K_4}{K_5} = 1{,}47\ \frac{K_5}{K_6} = 1{,}43$$

Il rapporto $\frac{K_2}{K_3}$ maggiore di $\frac{K_1}{K_2}$ contraddice già il principio prima accennato pel quale il decremento in due costanti consecutivi è tanto più rapido quanto più alta è la prima di esse; ma una contraddizione addirittura enorme si ha nel decremento di K_3 a K_4

Dopo tutto va regolarmente il decremento di K_4, K_5 K_6 va facendosi sempre più lento.

Questi sono i fatti che principalmente emergono dalle esperienze sopra riportate.

Per comprendere la ragione di questo comportamento caratteristico dell'acido mellitico si potrebbe ricorrere a varie ipotesi abbastanza plausibili e fra queste mi limiterò ed accennare brevemente la più semplice.

Intanto è da escludersi senz'altro che si tratti di una dissociazione (affatto eccezionale) in due soli gradi:

$$\begin{cases} C_6(COOH)_6\overset{+++}{H_3} & \Big|\ \overset{---}{C_{12}O_{12}H_3} \\ C_{12}O_{12}H_3\overset{+++}{H_3} & \Big|\ \overset{---}{C_{12}O_{12}} \end{cases}$$

cioè che in soluzione vi possano essere solamente sali trimetallici o esametallici. Infatti secondo tale ipotesi le soluzioni impiegate di mellitato monosodico non sarebbero che soluz. di acido mellitico a una concentrazione uguale a $\frac{2}{3}$ di quella delle soluzioni del-

l'acido mellitico stesso, più mellitato trisodico; e quelle di mellitato bisodico sarebbero costituite di acido mellitico a concentrazione uguale alla metà della soluzione precedente, più mellitato trisodico. Dunque i rapporti $\frac{K_1}{K_2}$, $\frac{K_2}{K_3}$ dovrebbero essere di molto inferiori a 2, tanto più che trattandosi di sostanze di graduale dissociazione il numero degli ioni idrogeno non diminuiscono proporzionalmente alla concentrazione, ma più lentamente.

Esclusa quindi una tal dissociazione graduale anormale, la spiegazione più semplice dei risultati sopra riportati credo debba ricercarsi nell'ordine col quale avvengono le successive dissociazioni graduali, o, ciò che è lo stesso, nell'ordine col quale vengono successivamente saturati i carbossili dagli alcali. E' noto dallo studio delle costanti d'affinità degli acidi aromatici, eseguite in sì gran numero dall'Ostwald, Bethman e altri autori, l'influenza dei diversi gruppi contenuti nel nucleo benzenico, sull'affinità dell'acido, e come tale influenza dipenda anche dalla distanza di detti gruppi dal carbossile. Ora anche dopo la saturazione parziale con alcali e la seguitane dissociazione, appare probabile che l'entrata dell'elemento positivo influenzi gli altri carbossili indebolendoli e ciò diversamente secondo la distanza. In tale ipotesi se supponiamo avvenire la dissociazione graduale successivamente nei carbossili 1, 2, 3, 4, 5, 6 (indicando con questi numeri i carbossili uniti agli atomi di carbonio 1, 2, 3, 4, 5, 6 del nucleo benzenico) riesce difficile comprendere una forte discontinuità fra K_3 e K_4: piuttosto si concepirebbe una discontinuità fra 4 e 5, poichè in questo passaggio non si continua la stessa legge che nel passaggio da 1 a 2, 2 a 3 e 3 a 4, ma si ha un riavvicinamente al carbossile saturato (1). Ma se invece s'immagina che la dissociazione avvenga nell'ordine alterno 1, 3, 5; 2, 4, 6 si comprende facilmente la discontinuità fra K_3 e K_4; poichè mentre i carbossili 1, 3, 5 non si trovano vicini (nelle saturazioni successive) nemmeno a un solo carbossile saturato, il carbossile 2 viene a trovarsi vicino immediatamente ai due carbossili già saturati 1 e 3.

Non sarebbe soddisfacente l'ipotesi dell'ordine di saturazione 1, 4 ecc. poichè in tale caso la discontinuità invece che fra K_3 e K_4 apparirebbe più probabile fra K_2 e K_3.

re l'ordine alterno 1, 3, 5 e 2, 4, 6 potrebbe spiegare an-
a contraddizione di minor conto prima accennata, cioè
ento un po' troppo rapido anche fra K_2 e K_3; infatti il
o 1, 3 non è analogo al passaggio 3, 5 poichè questo porta
avvicinamento al carbossile già saturato (1).
sumendo *lo studio della dissociazione graduale dell'acido*
porta a riconoscere che le costanti successive decrescono
differente da quella della maggior parte degli acidi
basici, verificandosi specialmente fra la terza e quarta
un decremento troppo rapido, spiegabile ammettendo che
ciazione graduale avvenga con ordine alterno rispetto
izione dei carbossili. Per quanto abbastanza soddisfacente
però d'un'ipotesi e quindi sarebbe arbitrario dedurre con-
oni sulla questione della costituzione del nucleo benzenico,
redo si potesse fare qualora si stabilisse con certezza detto
io.
oseguirò, potendolo, analoghe ricerche sugli acidi piridin-
ici dei quali pure è solamente nota la conducibilità elet-

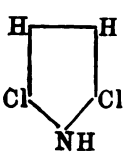
Pisa, Laboratorio Chimica Agraria R. Università, 29 settembre 1904.

Nuove ricerche intorno al dicloropirrolo ed al diclorodibromopirrolo.

IX nota di G. MAZZARA e A. BORGO.

(*Giunta il 10 novembre 1904*).

Dicloropirrolo



a preparazione del dicloropirrolo è stata descritta due anni
o da uno di noi, in una nota intorno all'azione del cloruro

di solforile sul pirrolo, inserita in questa Gazzetta Chimica, fascicolo XXXII, I°, pag. 510.

Noi crediamo opportuno di descriverla ancora, avendola leggermente modificata nell'intento di ottenere il prodotto con un rendimento abbastanza soddisfacente, e nello stesso tempo allo stato di maggiore purezza.

A tal uopo sopra una soluzione raffreddata a 0° di gr. 10 di pirrolo in gr. 250 di etere assoluto si fanno sgocciolare, mediante imbuto a chiavetta, gr. 45 di cloruro di solforile, quantità corrispondente a due molecole ed un quarto. Bisogna però far notare che in qualche preparazione, per ragioni tuttora ignote, colle suddette proporzioni non tutto il pirrolo impiegato si trasforma in dicloropirrolo e per la sua completa trasformazione occorre, come è stato osservato da uno di noi nella citata nota, impiegare un eccesso maggiore di cloruro acido.

Il prodotto della reazione si abbandona a sè per una notte, ed indi si libera prima dell' acido cloridrico dibattendolo in un imbuto a chiavetta con ghiaccio, e poi con acqua, e dopo dalle traccie di tricloro- e tetraclopirrolo aggiungendo, in presenza di gr. 100 di ghiaccio, a poco per volta ed agitando dell' idrato potassico al 10 % fino a reazione fortemente alcalina.

Lo strato etereo, separato da quello acquoso alcalino, si lava con acqua e si sottopone alla distillazione a bagno maria Si ottiene così come residuo un liquido oleoso di colore giallo-oscuro, più pesante dell'acqua, di odore marcato di mandorle amare, e che costituisce il dicloropirrolo.

Il dicloropirrolo sciolto nell' etere, nell' alcool o nel benzol e all'oscuro, si conserva inalterato anche per parecchi giorni; in contatto dell'acqua o in presenza di piccole quantità di solvente si decompone lentamente. Se poi questo composto si trova allo stato duro e specialmente secco, come avviene quando si svapora la sua soluzione eterea agitata con cloruro calcico, allora la decomposizione si produce istantaneamente con sviluppo di vapori acidi e con forte proiezione di materia carboniosa.

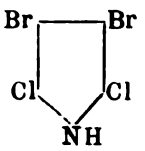
Abbiamo fatti diversi tentativi per analizzare il dicloropirrolo, ma essi sono rimasti, appunto per la sua estrema instabilità, senza successo. Del resto non abbiamo creduto opportuno di insistervi dappoichè la sua composizione si può dedurre dal fatto che esso,

trattato con due molecole di bromo, si trasforma in diclorodibromopirrolo.

Il dicloropirrolo da uno di noi è stato descritto, nella citata nota preliminare, come solubile negli idrati alcalini; però esso non si scioglie, o poco, quando la sua soluzione eterea si agita con soluzioni assai diluite di idrato potassico. Nel processo di purificazione di questo composto noi abbiamo impiegato della potassa al 10 %, ma diluita dall'acqua proveniente dalla fusione del ghiaccio ed abbiamo osservato che il liquido alcalino, separato dallo strato etereo, trattato con acido cloridrico e nuovamente con etere, lascia, in seguito alla distillazione di questo solvente, un residuo, in peso g. 3, il quale, allo stato secco, si decompone rapidamente per piccole quantità di dicloropirrolo che passano nel soluto alcalino.

Paragonando le proprietà del tetracloro-, del tricloro-, e del dicloropirrolo si rileva che col diminuire degli atomi di cloro diminuisce la stabilità del derivato pirrolico.

Diclorodibromopirrolo



La preparazione di questo derivato alogenato misto è stata descritta ba uno di noi in una nota intorno all'azione del cloruro di solforile e del bromo sul pirrolo [1]. Noi ora però nella preparazione di esso abbiamo creduto più pratico, avendo una soluzione eterea di cloropirrolo già lavata con acqua, di seguire il processo di Kalle e C. dato per la preparazione del tetrabromopirrolo [2], cioè a dire abbiamo fatto agire il bromo sul dicloropirrolo sciolto in alcool assoluto.

A tale uopo il residuo proveniente dallo svaporamento della soluzione eterea del dicloropirrolo, prima di essere liberato dalle ultime traccie di etere, per evitare la decomposizione del prodotto,

[1] G. Mazzara, Gazz. chim. ital., II, pag. 313.
[2] Berichte d. Deut. Chem. Ges., XX, 122 (Patente).

venne diluito in gr. 300 di alcool assoluto. La soluzione alcolica raffreddata con ghiaccio, si sottopone all'azione dei vapori di gr. 30 di bromo, i quali venivano condotti nel liquido alcoolico mediante una corrente di anidride carbonica secca. Durante il passaggio del bromo la soluzione, dapprima di un colore giallo-arancio, assume una colorazione rosso-violetta. Terminata la reazione essa si versa in tre litri di acqua mista a ghiaccio, ed indi si rende alcalina coll'aggiunta di idrato potassico Si separa così la parte resinosa e si filtra, ed il filtrato si rende acido con una soluzione di anidride solforosa. Si precipita in tal modo il derivato alogenato misto, sotto forma di fiocchi giallastri. Esso si purifica ulteriormente sciogliendolo, in seno stesso del liquido in cui si è separato, nella potassa diluita, filtrando e precipitandolo nuovamente. In questa seconda operazione si ha in fiocchi bianchi, tendenti leggermente al violetto.

Il biclorobibromopirrolo si altera alla luce assumendo una colorazione violetto-oscura; in soluzioni alcaline si altera più facilmente tanto che esse passano dal giallo-arancio al rosso-bruno. Fu già menzionato da uno di noi [1] che questo prodotto col raffreddamento delle soluzioni bollenti in etere di petrolio si separa in grosse scaglie splendenti, che si rammolliscono e si decompongono fra 100° e 113°, e che all'analisi danno i seguenti risultati:

I.	Gr. 0,5812	di sostanza	diedero	Gr. 1 3370	di	$AgCl + AgBr$
II.	» 0,7565	»	»	» 1,7308		»
III.	» 0,6646	»	»	» 1.5246		»

Considerando il miscuglio come formato da egual numero di molecole di cloruro e bromuro di argento, si ha su 100 parti:

	I.	II.	III.
Cloro =	24,72	24,49	24,69
Bromo =	55,42	55,40	55,20

Le teoria, per la formula $C_4Cl_2Br_2NH$, sopra 100 parti richiede:

Cloro . . . . . = 24,15
Bromo . . . . . = 54,42

[1] G. Mazzara, Azione del cloruro di solforile e del bromo sul pirrolo, nota III, Gazz. chim. ital., XXXII, 313.

Grammi 1,4484 di miscuglio di AgCl + AgBr, riscaldato in rente di cloro, perdettero gr. 0,1942, vale a dire su 100 parti 05.

La teoria, considerando il miscuglio formato da egual numero molecole di cloruro e bromuro d'argento, richiede su 100 parti i perdita di 13,43.

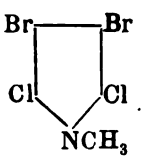
Anche la determinazione del peso molecolare col metodo criopico viene a confermare la predetta formola:

$$C_4Cl_2Br_2NH = 294$$

Solvente benzolo (cost. = 50)

	Conc.	Abbass. term.	Peso mob.
I.	1,275	0°,320	277
II.	3,310	0°,605	276
III.	5,987	1°,090	275

Metildiclorodibromopirrolo



Quest'etere venne preparato sciogliendo gr. 18 di diclorodibromopirrolo, precipitato semplicemente dalla soluzione alcalina, e asciugato fra carta, in gr. 100 di alcool metilico, ed aggiungendo gr. 5 di potassa caustica sciolta anch'essa in alcool metilico, e gr. 12 di ioduro di metile. Riscaldando il tutto a bagnomaria per un po' di tempo, si osserva la separazione di cristalli di ioduro, e dopo raffreddamento della soluzione quella dell'etere. Quest'ultimo si separa per filtrazione dalla parte liquida, e si purifica cristallizzandolo un paio di volte dall'alcool bollente. Si ottiene così sotto forma di lunghissimi aghi bianchi, tendenti al grigio. Sono solubilissimi nell'etere di petrolio, e fondono a 126° vale a dire sei gradi al disopra dell'etere metilico del triclorononobromopirrolo.

Dal seguente specchietto si rileva chiaramente che gli eteri

metilici dei derivati alogenati misti presentano un punto di sione intermedio fra quelli metilici del tetracloro- e tetrabro pirrolo, e che coll'entrata degli atomi di bromo aumenta il p di fusione.

Etere metilico		p. f.	
Tetracloro	$C_4Cl_4NCH_3$	119°	Mazzara e Bor
Tricloromonobromo . .	$C_4Cl_3BrNCH_3$	120°	Mazzara.
Diclorodibromo	$C_4Cl_2Br_2NCH_3$	126°	Mazzara e Bor
Tetrabromo	$C_4Br_4NCH_3$	154°	De Varda.

L'etere melilico del diclorodibromopirrolo, sottoposto all' lisi, ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,5484 di sostanza diedero gr. 1,185,l di AgCl + AgBr

Considerando il miscuglio come formato da parti equimo lari di AgCl e AgBr si ha su 100 parti:

Cloro. . . . . = 23,12
Bromo . . . . . = 52.12

La teoria. per la formola $C_4Cl_2Br_2NCH_3$, richiederebbe si parti:

Cloro . . . . . = 23,05
Bromo . . . . . = 51,94

Gr. 1.1170 di miscuglio di AgCl e di AgBr, riscaldati in rente di cloro, perdettero gr. 0,1580, vale a dire su 100 parti

Perdita. . . . . = 13,42

La teoria per un miscuglio equimolecolare di cloruro e muro d'argento richiede su 100 parti:

Perdita. . . . . = 13,42

L'etere metilico si distingue dal diclorodibromopirrolo p

sere stabilissimo alla luce e per fondere senza alcuna decomposizione.

Per queste proprietà, che permettono facilmente di assicurarsi della sua purezza, noi l'abbiamo scelto per stabilire la costituzione del dicloropirrolo.

Noi abbiamo esaminato accuratamente anche le porzioni dell'etere del diclorodibromopirrolo che si separavano dalle acque madri, ed abbiamo in esse riscontrato gli stessi caratteri dell'etere stesso, il che ci dimostra evidentemente che tanto il dicloro, quanto il diclorodibromopirrolo che sono stati impiegati nel processo di eterificazione, erano perfettamente puri.

Ossidazione dell'etere metilico del diclorodibromopirrolo.

Gr. 10 di metildiclorodibromopirrolo vennero fatti cadere a poco a poco in gr. 50 di acido nitrico della densità 1,48, diviso in due bevute e raffreddato con ghiaccio. Il prodotto della reazione si diluì in 10 volumi di acqua fredda, con che si ebbe un precipitato abbondante di sostanza bianca, fioccosa, che venne separata dal liquido per filtrazione, e cristallizzata un paio di volte dallo alcool diluito bollente.

Si ottennero così dei bellissimi aghi bianchi, appiattiti e addossati in modo da assumere l'apparenza di scaglie: il loro punto di fusione è 121°.

Il punto di fusione e le altre proprietà caratterizzano questa sostanza come l'imide metilbibromomaleica ottenuta da De Varda ossidando il metiltetrabromopirrolo. (1) Infatti sottoposta all'analisi diede i seguenti risultati:

Grammi 0,3958 di sostanza diedero gr. 0,5584 di bromuro di argento, cui corrisponde su 100 parti:

Bromo . . . . . = 59,87

La teoria, per la formola $C_4Br_2O_2NCH_3$, richiederebbe su 100 parti:

Bromo . . . . . = 59,47

(1) G. De Varda, Studi sui pirroli terziari, Gazz. chim. ital., XVIII, 455.

Grammi 0,5414 del sale d'argento, sottoposti all'azione cloro, perdettero gr. 0,1246, vale a dire su 100 parti:

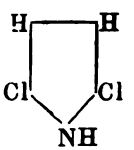
Perdita . . . . . = 23,01

La teoria, per la trasformazione del bromuro d'argento in raro richiede su 100 parti

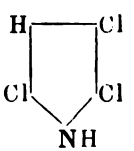
Perdita . . . . . = 23,66

La formazione della metilimidedibromomaleica ci viene mostrare chiaramente che nel metilbiclorobibromopirrolo i composti che lo producono, cioè a dire nel biclorobibromop e nel bicloropirrolo i due atomi di cloro si trovano ambidu posti $\alpha\alpha$ come abbiamo ammesso nelle precedenti formole.

La formola costituzionale del dicloropirrolo

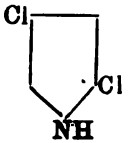


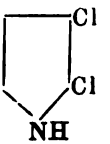
porta una nuova conferma a quella del tricloropirrolo, nel avendo esso dato all'ossidazione l'imide monocloromaleica, av ammesso un solo atomo di cloro nel posto β e per conseg due nei posti γ come risulta dalla formola [1]:



Questa formola inoltre, più dello stesso tricloropirro potrebbe lasciare il dubbio di provenire dai due dicloropir

[1] G. Mazzara e A. Borgo, Sull'azione del cloruro di solforile sul pirrolo, Gazz. chim. ital., 1903, I, 253.



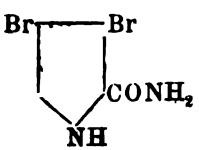


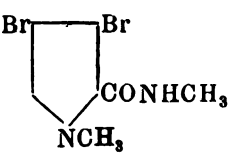
me a confermare luminosamente le ricerche del Prof. Ciamician [1], e cioè che i radicali degli acidi organici, gli alogeni, ed residuo dell'acido solforico sostituiscono preferibilmente gli mi d'idrogeno del pirrolo che si trovano in posizione α.

Passando poi ai composti superiori di clorurazione si rileva e per l'azione di quattro molecole di cloruro di solforile si ha tetracloropirrolo, il quale, come è stato dimostrato dal Prof. Ciamician, possiede i quattro atomi di cloro divisi nelle posizioni $\alpha\alpha$ e quelle $\beta\beta$, e che per l'azione di cinque molecole di cloruro acido ottiene il pentacloropirrolo. Riassumendo possiamo quindi dire e il cloro entrando nel pirrolo prima va a sostituire i posti $\alpha\alpha$, poi nelli $\beta\beta$ ed infine l'idrogeno imidico.

Però questa regola viene contraddetta dalle recenti ricerche di hotinsky e Pictet intorno ai derivati bromurati dell'acido pirrolcarbonico e dell'acido N metilpirrol-α-carbonico, Questi autori, on essendo riusciti, come era del resto da prevedersi, in seguito le ricerche di Ciamician, Silber e Hepp, a preparare il monocloro, dicloro- ed il tricloropirrolo, facendo agire sul pirrolo il cloro in fetto, tentano di arrivare ai predetti derivati bromurando l'aide dell'acido pirrol-α-carbonico e la metilamide dell'acido N mepirrol-α-carbonico.

Essi ottengono così due bromocomposti





i quali i due atomi di idrogeno si trovano nei posti $\beta\beta$ rimando libero un posto α,

[1] G. Ciamician, Il pirrolo e i suoi derivati, R. Acc. dei Lincei, CCLXXXIV, 77, 51.

che i vini con alcool aggiunto dopo la fermentazione (Sherry, Marsala, Porto) non contengono lecitina; senza però che di questo asserto siano date le prove. Ora ciò non si può dire, poichè cosa sarebbe in tal caso il rapporto attribuito dagli autori fra ricchezza alcoolica e ricchezza in lecitina; ma se la base del vino è l'uva anche questi vini speciali debbono contenere lecitina, almeno in piccola quantità.

Partendo dall'ipotesi che essi dichiarano *molto probabile* che tutti i vini contengano lecitina, gli autori non esitano a condannare la pratica della cottura dei mosti e della pastorizzazione del vino, perchè oltre a 50° la lecitina viene alterata e distrutta; *così vengono tolte al vino le sue proprietà benefiche e non resta che un miscuglio che non è più vino, dato che si è messo da parte il fosforo organico che solo ha azione fortificante e dà al vino un carattere di alimento di primo ordine, e nel vino restano solo alcoli e eteri più nocivi che utili* (*Chem., Zeit., 1904, p. I, pag. 154*).

Naturalmente un lavoro, che chiameremo così, brillante non poteva non suscitare discussioni e questioni.

Rosenstielh (*Monit. Scient., 1904, pag. 485*) ha fatto uno studio critico giusto ed accurato del lavoro di Weirich e Ortlieb.

Fautore del riscaldamento dei mosti e della pastorizzazione, esso ribatte giustamente che col solo riscaldamento si distrugga la lecitina del vino e si annulli tutto il suo valore, giacchè in tutte le sostanze animali e vegetali che servono di nutrizione all'uomo vi è la lecitina; che esse si cuociono e si portano a 95° e nessuno pensa o può credere che il loro valore nutritivo resti per questo menomato; che se il riscaldamento può far danno sulla lecitina allo stato di concentrazione, non può nè deve essere così quando essa è in soluzione molto diluita.

D'altra parte egli fa osservare che nell'estratto di un vino vi sono tante sostanze finora non ben determinate, che non si può con una semplice affermazione negare qualsiasi importanza a tutte queste sostanze che sono la parte maggiore.

Rosenstielh riconosce l'importanza del lavoro e la genialità del concetto di esso, ma pure esso rileva che non è permesso da un solo vino, e per giunta eccezionale, generalizzare le conclu-

sioni, senza che sia dimostrato che la lecitina è o no un costituente normale dei vini genuini.

Ma oltre a questo appunto molti altri si possono fare a un tal lavoro le cui conclusioni sono appoggiate sull'esame del solo vino predetto. Gli autori ritengono sorgente unica o quasi della lecitina dei vini la lecitina dei semi o vinaccioli delle uve. Rosenstielh fa constatare con un calcolo semplice che il rapporto supposto dagli autori non esiste e che bisognerebbbe che la quantità dei semi delle uve fosse molto maggiore di quella che non è, e che tutta quanta la lecitina dei semi passasse in soluzione durante la fermentazione del mosto.

La sorgente della lecitina è supponibile quindi che sia ben altra, e probabilmente nella polpa dell'uva, come Rosenstielh stesso afferma ma non prova.

Vengono aperte da questo lavoro (le cui conclusioni se vere sarebbero importanti e per la chimica della vinificazione e per la fisiologia umana) varie questioni da dilucidare, e cioè:

1° stabilire se la lecitina è un costituente normale e costante del vino;

2° verificare se vi è relazione, e quale, fra la quantità di fosforo totale di un vino e il suo contenuto in lecitina;

3° dimostrare se esiste realmente il rapporto affermato fra la ricchezza alcoolica di un vino e il suo contenuto in lecitina;

4° indagare se vi è relazione o no fra il colore del vino e il suo contenuto in lecitina, dato che gli autori affermano che i vini bianchi e scelti contengono lecitina e non gli altri, mentre noi abbiamo presente che Stoklasa (*loc. cit.*) avrebbe riconosciuto che la lecitina è in relazione colla formazione della clorofilla; e quindi dovrebbe anzi abbondare laddove esistono materie coloranti che dalla clorofilla derivano.

5° sarebbe pure interessante ricercare l'origine della lecitina nei vini, e verificare se la polpa delle uve ne contiene, e in che proporzioni, per risolvere il giusto dubbio emesso da Rosenstielh e da noi testè citato;

6° rilevare se vi è relazione e quale fra i processi di vinificazione e la quantità di lecitina nel vino, giacchè a noi sembra verisimile che una relazione debba esservi; non potendo essere

indifferente che il mosto durante la fermentazione stia o no in contatto con le bucce, coi raspi, coi semi.

7° verificare finalmente se è vero che manchi affatto lecitina nei vini con alcool aggiunto dopo la fermentazione;

Senza la pretesa di risolvere di un colpo tutte queste quistioni noi ci siamo messi a cercar di risolvere alcuni di questi quesiti, e primo fra tutti quello più importante e quasi diremmo pregiudiziale: se cioè la presenza di lecitina è un caso isolato o poco comune e se realmente, come è prevedibile, esiste in tutti i vini.

Per ciò fare abbiamo preso a studiare non un solo, ma diversi vini; e abbiamo scelto perciò vini italiani, anzi toscani; i quali, benchè molto studiati, non lo sono fino ad ora sotto questo punto di vista.

Da qualche anno si sono fatti studi sul contenuto di fosforo dei vini italiani e sulla relazione fra la quantità di esso e la ricchezza alcoolica e la bontà in genere del vino. Tali sono gli studi di Martelli (*Studi anal. nei vini di Pisa, Lucca e Livorno - Pisa, 1891*), del Boschi sui vini di Genzano e Sutri (*Staz. sperim. agr. 1895, XXVIII, pag. 657*), di Borntraeger e Paris sui vini meridionali (*ibidem, 1898, XXXI, pag. 5*) di Paris e Roncali (*ibid. 1903, pag. 182*), di Mensio sui vini dell'Italia settentrionale (*ibid., 1904, pag. 579*) e uno studio sul metodo analitico di Burnazzi (*ibid., 1904, pag. 489, XXXVIII*).

Le quantità di fosforo totale trovate dagli autori citati oscillano fra un minimo di 180 milligr. e un massimo di 590 per litro, senza che sia detta l'ultima parola sulla relazione che passa fra il contenuto di fosforo e gli altri costituenti del vino.

Martelli e Paris trovano relazione diretta fra la quantità del ferro e quella del fosforo, e questa appare costante. Importante per noi è l'osservazione del Mensio che i vini rossi sono costantemente più ricchi di anidride fosforica dei bianchi.

Non così si può dire del rapporto fra la ricchezza alcoolica e quella del fosforo, dappoichè Martelli stesso che ha fatto lo studio più specialmente diretto ai vini ricchi di fosforo, quali sono quelli elbani, non ha trovato rapporto costante; e mentre vini col 9 % di alcool contengono gr. 0,568 di P^2O^5, ve ne sono con 12 di alcool e

0,307 di P^2O^5, ed altri con 11 di alcool e 0,292 di anidride fosforica.

Nessuno degli studi fatti ha per altro considerato, come abbiamo già detto, separatamente il fosforo allo stato di fosfato minerale da quello allo stato di composto organico, e più specialmente di lecitina.

Oggi messa in rilievo l'importanza che ha per l'assimilazione di certi elementi lo stato loro di combinazione è ovvio che il fosforo allo stato di lecitina deve avere un'efficacia maggiore di quello in combinazione con basi minerali, anche se solubile, ed è quindi importante stabilire nel vino quanto di esso fosforo vi è allo stato di combinazione organica solubile, quanto allo stato di combinazione colle basi.

Lo studio nostro si è limitato a vini toscani di provenienza ben conosciuta. Abbiamo compreso fra i prescelti alcuni dell'isola d'Elba, riconosciuti già assai ricchi di fosforo; ma abbiamo cercato però anche altri tipi di vini bianci e neri, ordinari e scelti, asciutti e dolci, allo scopo che i nostri risultati non fossero il prodotto di un'unica prova ma mettessero almeno sulla via di una generalizzazione di conclusioni, che possono avere importanza appunto se generali.

Il metodo che abbiamo seguito per l'estrazione della lecitina è quello di Schulze e Libernick, che con poca modificazione per applicarlo ai vini è stato seguito da Weirich e Ortlieb e che riassumiamo qui.

Furono adoperati per ogni operazione 550 cc. di vino; questi furono evaporati lentamente a b. m. a temperatura inferiore ai 60°. L'estratto ottenuto, mescolato con sabbia secca per impedire l'appallamento, fu tenuto in stufa per 12 ore alla temperatura suddetta. Poi l'estratto si trattò più volte con alcool assoluto, scaldato a 50° circa. I liquidi alcoolici si lasciarono deporre mantenuti sempre a calore di 50° circa. Allorchè erano limpidi si decantarono, si filtrarono e l'alcool fu evaporato, anzi distillato per ricuperarlo. Ottenuto così l'estratto alcoolico si è portato in capsule di platino, si è fatta la cenere, aiutandosi per l'ossidazione colla fusione con miscela di carbonato sodico e nitrato potassico; facemmo la soluzione con acido nitrico e in essa abbiamo determinato il fosforo allo stato di pirofosfato di magnesio col metodo

ordinario, precipitando cioè prima con molibdato ammonico, sciogliendo poi il fosfomolibdato ammonico formatosi in ammoniaca, e precipitando in ultimo colla mistura magnesiaca.

La quantità di anidride fosforica solubile trovata é stata moltiplicata per 7.2, ammettendo con Hoppe-Leyler, Schulze che 100 parti di lecitina contengano 3,84 di fosforo.

Un tal metodo è lungo, trattandosi di evaporare grandi quantità di vino a bassa temperatura, e di asciugare l'estratto a temperatura non superiore a 60°. E' difficile per la lunghezza dei trattamenti alcoolici necessari per l'esaurimento dell'estratto.

Non sarà scientificamente esatto: se i trattamenti alcoolici si prolungano troppo poco non si è sicuri di avere estratta tutta la lecitina; se troppo, possono passare in soluzione altri composti, per quanto Schulze in un lavoro recentissimo (*Ch. Zeit. 1904, pag.* 751) venuto fuori in seguito a quello degli autori di cui ci occupiamo, affermi avere verificato che i fosfati acidi non passano affatto in soluzione nell'alcool assoluto. L'aggiunta di molta rena, per quanto lavata, il contatto prolungato con un estratto acido e molto alcool può disciogliere per lo meno minime quantità di silice che se non vengono accuratamente eliminate possono falsare grandemente il risultato finale.

Finalmente a riguardo del metodo non dobbiamo nascondere quanto lo stesso Schulze dichiara che mentre noi deduciamo la lecitina dal fosforo dell'estratto alcoolico-etereo, siccome non sappiamo ancora quali lecitine esistono nel vino, il coefficiente di 7,27 è arbitrario, ed é esso pure causa insita di errore, che però essendo comune per tutti i vini, non toglie quel valore relativo che possono avere determinazioni fatte collo stesso metodo in prodotti analoghi.

Per risolvere altri punti della questione abbiamo anche determinato separatamente l'acido fosforico totale (seguendo il metodo ordinario) sulla cenere del vino, e abbiamo determinato pure l'alcool.

Nei casi in cui le cifre ottenute ci sembrarono troppo alte o troppo basse abbiamo ripetute le operazioni su nuovo vino e diamo qui la media ricavata da resultati concordanti.

I resultati ottenuti su 17 campioni di vino esaminati furono che la lecitina esiste in tutti in proporzioni variabili, talchè pos-

siamo con più fondamento di Weirich e Ortlieb, e in rapporto ai dubbi emessi da Rosenstielh, affermare che la lecitina si può ritenere un costituente normale dei vini, qualunque ne sia il colore e la specie.

I resultati numerici ottenuti dalle determinazioni su indicate sono raccolti nel quadro che segue, nel quale i 17 vini esaminati sono raggruppati secondo il colore e il tipo, in:

Vini rossi da pasto
Vini bianchi da pasto
Vini bianchi scelti
Vini scelti speciali

Numero d'ordine	QUALITÀ E TIPO DEL VINO	Luogo di produzione	Nome dei prod
1	Vino rosso da pasto	Chianni-Rivalto	Cortesi
2	id.	Pisa	Tabet
3	id.	Valtriano (Pisa)	Traxler
4	id	Torricchio (Pescia)	Cinelli
5	id.	S. Lucia (Pescia)	Pergola
6	id.	Portoferraio	Damiani
7	id.	Livorno	Lamotte
8	id.	Livorno	Alneri
9	Vino bianco da pasto	Livorno	Lamotte
10	id.	Ripalte-Elba	Tobler
11	id.	Elba	Pardi
12	id. (Vernaccia)	Ripalte-Elba	Tobler
13	Vino bianco scelto dolce	Arezzo	Salmi
14	Vin santo	Scandicci (Firenze)	Passerini
15	Vino nero aleatico	Elba	Pardi
16	Vino bianco ferruginoso	Cortona	Passerini
17	Vin santo asciutto	Torricchio (Pescia)	Martini

Fosforo totale		Fosforo organico solubile		Lecitina per litro gr.
Pirofosf. magnesico per litro gr.	Anidride fosforica per litro gr.	Pirofosf. magnesico per litro gr.	Anidride fosforica per litro gr.	
0,408	0,260	0,026	0,0166	0,189
0,311	0,208	0,026	0,0166	0,189
0,632	0,404	0,018	0,0115	0,130
0,365	0,233	0,026	0,0166	0,189
0,520	0,332	0,031	0,0198	0,225
0,423	0,270	0,032	0,0204	0,232
0,460	0,294	0,061	0,0390	0,443
0,560	0,358	0,076	0,0476	0,553
0,450	0,287	0,021	0,0134	0,152
0,515	0,329	0,026	0,0166	0,189
0,526	0,335	0,020	0,0127	0,145
0,304	0,194	0,024	0,0153	0,174
0,502	0,321	0,037	0,0235	0,269
0,650	0,415	0,028	0,0179	0,203
0,420	0,268	0,086	0,0550	0,625
0,320	0,204	0,096	0,0614	0,676
0,680	0,434	0,086	0,0550	0,625

***

I resultati ottenuti sono in generale concordanti.

Si scostano però soltanto quei vini che abbiamo chiamato speciali, quali sono: il N. 15 che è un Aleatico dell'Elba coloratissimo, il N. 16 che è un vino molto ricco naturalmente di ferro, tanto che viene usato quasi come se fosse un vino ferruginoso medicato, e il N. 17 che è un vino santo fatto in modo speciale, cioè mantenendo il mosto delle uve passite per un anno in caratelli chiusi ermeticamente e svinando solo alla fine, in maniera che si può dire il prodotto un vino forzato asciutto.

Esclusi questi, la media degli altri 14 vini esaminati dà per la lecitina una quota di mg. 266 per litro, inferiore sì ai 360 milligr. trovati da Weirich e Ortlieb nel vino di Thyra, ma però con estremi che vanno da un minino di 131 a un massimo di 553 milligr.

Nei tre vini sopra citati la lecitina è in quantità anche più elevata, poichè raggiunse anche 676 milligr.; tanto che dubitando in un qualche errore abbiamo stimato necessario ripetere la determinazione, e avendo ottenuto resultati concordanti ci siamo dovuti arrendere all'evidenza del fatto.

La quota quindi di 360 milligr. trovata dagli autori più volte citati nel vino di Thyra non costituisce per niente una anormalità, ed anzi in vini scelti, o molto coloriti, si potrebbe dire che è costantemente assai elevata, se non temessimo anche noi di cadere in errore per volere generalizzare i resultati di un limitato numero di prove.

Se invece delle quantità di lecitina, o meglio dell'anidride fosforica del fosforo organico solubile, si prende in osservazione le cifre dell'anidride fosforica totale si nota che pur compresi i vini scelti noi non abbiamo mai trovato vini con 900 milligr. di anidride per litro, come in quello di Thyra. Anzi mettiamo in rilievo per conto nostro che le cifre trovate da noi per l'anidride fosforica totale rientrano nelle medie date per vini italiani dagli autori citati Martelli, Paris, Boschi e Mensio.

Se si passa ad un esame comparativo delle cifre ottenute per l'anidride fosforica totale e per la lecitina si osserva che non vi è nessun rapporto fra le quantità dell'una e quelle dell'altra. Ad

pio i vini N. 3, 11, 14 con una quota elevata di fosforo totale engono quantità di lecitina molto più piccole dei N. 7, 6, 13 rispettivamente sono più poveri di fosforo totale.

Quindi la relazione che hanno creduto di rilevare i sigg. Wei- e Ortlieb nel solo vino da essi esaminato deve considerarsi un caso singolo che non è generalizzabile.

Del pari nessun rapporto sembra che esista fra la ricchezza olica e la quantità di fosforo organico solubile; infatti tro- o alcuni vini sì bianchi che neri tra i più alcoolici (p. e, N. 3, 11, 12) che in pari tempo sono i meno provvisti di lecitina trariamente a quanto era preveduto da Weirich e Ortlieb che nevano doverci essere una proporzione diretta e forse costante.

Piuttosto appare che i vini rossi resultano in generale più chi di lecitina dei vini bianchi.

Già il Mensio aveva rilevato che i vini rossi sono più ricchi he di acido fosforico totale (*V. lavoro citato*; *pag. 598*).

A riguardo della lecitina la cosa non deve sembrare strana se pensa alla relazione ammessa da' Stoklasa fra la lecitina e la rofilla per cui l'una sostanza deriverebbe dall'altra.

Si spiega infatti come vini rossi ricchi di materia colorante bano contenere più facilmente dei bianchi residui di molecole lecitina diverse.

Ad esempio, l'aleatico (N. 15). vino eccellente e nerissimo, giunse quasi il massimo di lecitina trovata.

In questi vini rossi abbiamo rilevato invece un rapporto fra qualità organolettiche del vino e le quantità di fosforo totale; fatti possiamo dire addirittura che la bontà degli otto vini assaggiati era in relazione diretta colle quantità di fosforo totale e vi abbiamo trovato.

Nei vini bianchi le quantità di fosforo totale, come pure le antità di lecitina, sono minori per le ragioni dette.

L'eccezione dei due vini scelti, N. 16 e 17, molto ricchi di le- tina, si spiega facilmente considerando che il 16 è un vino spe- alissimo per contenere assai ferro e che per quanto non molto cco di alcool pure ha un gusto di vino asciutto eccellente da mbrare anche più vecchio di quello che è. e che il vino santo . 17 è, come abbiamo detto, quasi un vino forzato nel quale, per sere stato svinato soltanto dopo un anno, si è avuto il tempo di

portare in soluzione tutta quanta la lecitina della polpa e delle fecce.

***

Riguardo all'origine della lecitina nei vini Weirich e Ortlieb hanno ritenuto che fosse dovuta unicamente a quella contenuta nei semi, che l'alcool che si forma nella fermentazione porterebbe in soluzione, ammettendo *a priori* che nella polpa del frutto esista lecitina.

Rosenstielh nel lavoro critico più volte citato ha rilevato che anche dalle prove fatte dagli autori suddetti non resultava una proporzionalità fra la lecitina dei semi e quella del vino e che non era possibile ammettere che tutta la lecitina dei semi passasse in soluzione specialmente poi nel breve tempo che dura il contatto fra il mosto in fermentazione ed i semi, e quindi ha ammesso che nella polpa dell'uva deve esistere lecitina.

Noi abbiamo tentato di risolvere anche questo punto dubbio.

La stagione ormai avanzata, a vendemmia terminata, non ci ha permesso di sperimentare altro che su di una qualità di uva fresca. Pure abbiamo preso dell'uva colombana appena vendemmiata, ne abbiamo separato i raspi, abbiamo separato dalle bacche con cura i semi tutti, poi abbiamo spremuto l'uva, separate le buccie, e nel mosto ottenuto, filtrato, abbiamo proceduto col metodo tenuto sui vini per la ricerca e determinazione della lecitina, ed abbiamo ottenuto per un litro di mosto:

pirofosfato magnesico.	gr.	0,0625
pari a: anidride fosforica	»	0,0390
lecitina calcolata. . .	»	0,450

La quantità trovata è tale che pur ammettendo che una metà di essa vada perduta nelle operazioni della vinificazione in grande, o aderente alle bucce o trascinata nella fecce di deposizione, ne resta sempre una metà in soluzione, cioè in quantità tale che basta a spiegare la presenza costante della lecitina nei vini senza dovere ricercarne l'origine esclusivamente nei semi.

***

Un altro punto in questione abbiamo cercato di risolvere sperimentalmente, e cioè quello della presenza di lecitina nei vini fatti con mosto cotto e con alcool aggiunto, che Weirich e Ortlieb hanno negato e Rosenstielh ammesso; sì gli uni che l'altro basandosi su ragionamenti soltanto, senza aver fatto esperienze dirette.

Noi, senza pretendere di dire l'ultima parola su questo quesito, abbiamo preso ad esaminare un vino nostro italiano, di tipo ben noto, e precisamente il Marsala, che apparterrebbe alla categoria che gli A. citati dicono non dovere contenere per niente lecitina.

Abbiamo dunque preso in esame un Marsala genuino proveniente direttamente dalla casa Ingham Whitarker, di qualità superiore, e operando su mezzo litro di esso nel solito modo abbiamo proceduto alla ricerca e alla determinazione della lecitina.

Abbiamo trovato per litro:

pirofosfato magnesico	gr. 0,0440
pari a anidride fosforica	» 0,0280
lecitina calcolata . . .	» 0,320

Anche in questo vino fatto con mosto cotto, forse con alcool aggiunto, abbiamo dunque trovato lecitina ed anche in proporzioni non guari diverse da quelle dei vini ordinari naturali genuini.

Cosicchè i timori affacciati da Weirich e Ortlieb sull'influenza del riscaldamento dei mosti e dei vini a riguardo della lecitina appaiono infondati ed avrebbe ragione il Rosenstielh che la lecitina deve trovarsi e si trova infatti nel vino nonostante tali pratiche.

***

A questo punto viene naturale la domanda: Questi risultati sono essi assoluti? Sono risoluti tutti i quesiti relativi a questo argomento? No certo. Ma pure con resultati numerici definitivi e comparativi, per ben 17 campioni di vino riteniamo poter tirare qualche conclusione, con più fondamento di Weirich e Ortlieb, e potere dar risposta e risoluzione ad alcuni dei giusti dubbi che

Rosenstielh nel suo lavoro critico ha affacciato, senza però essere entrato nel campo sperimentale a risolverli.

Resulta per noi assodato la presenza della lecitina in tutti i vini ed anche in quantità non disprezzabili, tali da esercitare la loro azione sulla nutrizione.

Infatti noi abbiamo trovato in media nei vini toscani 260 milligr. di lecitina per litro; Bordas e Raczowki (*C. R., 1903, pag. 56*) hanno trovato nel latte in media 250 a 365 mg. di lecitina per litro, Hoppeseyler in un uovo da 500 a 600 milligr.

Con tali quantità di una sostanza che ha uffici fisiologici universalmente riconosciuti importanti, bene a ragione il vino ha diritto di figurare fra gli alimenti, e precisamente fra quelli rinforzanti e ricostituenti.

E resulta pure dai nostri studi che nessun vino sarebbe escluso; che anzi vini rossi comuni da pasto contengono lecitina anche in maggior proporzione dei vini bianchi scelti.

L'origine della lecitina non vuole essere ricercata esclusivamente nei semi dell'uva una volta dimostrata sperimentalmente da noi la sua presenza nella polpa del frutto.

Molto è ancora da fare su questo argomento.

Resta a ripetere la verifica della presenza di lecitina nella polpa di tutte le specie e varietà di uve, e da constatare la presenza e determinare la quantità di lecitina in vini di altre regioni e di altri tipi, e ciò che è più difficile da indagare l'influenza che certamente debbono avervi i sistemi di fermentazione e i metodi di vinificazione.

Potrebbero poi utilmente ripetersi studi analitici su vini diversi fatti con mosto cotto, e pastorizzati, anche diversi dal Marsala nostro.

Come si vede dunque il campo di studio non è tutto esaurito; pure crediamo che anche i resultati da noi ottenuti costituiscano un valevole contributo di cognizioni, in questa questione che ha non scarsa importanza così dal lato fisiologico come igienico.

Livorno, Laboratorio chimico municipale, ottobre 1904.

Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche.

Nota di O. GASPARINI.

(*Giunta il 5 ottobre 1904*).

Fra tutti i procedimenti proposti per la distruzione delle so-ze organiche nelle analisi tossicologiche, i più hanno sempli-ente un interesse storico, sia perchè non raggiungono che to imperfettamente lo scopo, sia per le grandi precauzioni che gna avere

I procedimenti finora più universalmente in uso sono quelli Fresenius e Babo [1], e Marino-Zuco [2].

Il metodo di Fresenius e Babo in riassunto è il seguente: Gli ani vengono suddivisi meccanicamente, quindi impastati con do cloridrico di data concentrazione, fino ad avere una poltiglia giusta fluidezza. Questa poltiglia vien posta su capsula di por-lana o in un pallone, che poi si scalda a bagno-maria, e di mpo in tempo vi si proiettano circa due grammi per volta di rato di potassio. Allorchè il liquido è divenuto giallo, si può re che l'operazione è terminata. Gl'inconvenienti che offre questo todo, che per tanti anni ha tenuto incontrastato il primo posto, n sono pochi. Tra i principali vanno annoverati i seguenti: al-ni metalli formano col cloro delle combinazioni volatili, quindi facile aver delle perdite. Inoltre, se per evitare queste perdite serviamo di apparecchi chiusi, la schiuma che si forma a ni nuova aggiunta di clorato di potassio può essere di grave in-nveniente. Si metta poi che non è escluso il caso in cui si pos-no avere esplosioni, e che la quantità di sale che occorre ag-ngere per avere l'ossidazione, che in modo completo effettiva-ente non si raggiunge mai, non è indifferente, e può nuocere risultato delle analisi.

Le modificazioni proposte al metodo di Fresenius e Babo per rcare di perfezionarlo, non han di molto avvantaggiato il pro-sso stesso.

(1) Ann. d. Chem., u. Pharm., Bd. 49, S. 308.
(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. IV, fasc. 7°, 2° sem., 1888.

Il metodo di Marino-Zuco ha dato migliori risultati. Com'è noto, il Marino-Zuco ricopre la sostanza con acido nitrico in un pallone, e poi fa passare una corrente di biossido d'azoto. Quindi scalda e mantiene il liquido all'ebollizione, facendolo di quando in quando raffreddare, poi tornando a scaldare. Allorchè dallo strato superficiale dei grassi non si svolgono più bollicine, fa passare attraverso il liquido una corrente d'ossigeno o d'aria per completare la combustione.

Ora perchè un metodo nuovo possa sostituire quelli in uso, deve soddisfare a queste due condizioni:

1° Che i risultati siano più esatti.

2° Che sia per quanto più è possibile eliminata l'attenzione e le manualità dell'operatore, e limitato l'uso dei reattivi.

Il metodo che io propongo soddisfa ad entrambe queste condizioni, e nel miglior modo desiderabile; sia perchè dà risultati con errori compresi nei limiti di errori ordinari di analisi o quasi, sia perchè è di una semplicità straordinaria e non importa che l'uso dell'acido nitrico. E siccome l'ossidazione si compie per azione della corrente elettrica, l'apparecchio, una volta regolato, come tutti in genere gli apparecchi che funzionano coll'elettricità, non ha più bisogno di alcuna cura. Si opera nel seguente modo.

La sostanza da sottoporre alla distruzione vien messa, allo stato in cui si trova, in un bicchiere a precipitazione abbastanza largo e alto (io ho usato bicchieri di 20 cm. di altezza e cm. 10 di diametro) e ricoperto di acido nitrico concentrato puro. Se la sostanza era stata in alcool, come è il caso generale in cui si abbiano da analizzare le viscere sospette di avvelenamento, è bene evaporarlo per quanto è possibile, perchè l'acido nitrico in quelle condizioni agisce abbastanza violentemente e può far travasare il contenuto del bicchiere. Questo vien coperto da un grande vetro d'orologio che porta due fori a distanza di sei o sette centimetri fra di loro e posti simmetricamente. Per questi due fori passano due bacchette di vetro, all'estremità delle quali sono due lamine di platino, che servono da elettrodi. Naturalmente il filo che congiunge le lamine con l'esterno, passando nell'interno delle bacchette, dev'essere di platino, per impedire che, rompendosi quelle, un altro metallo venga a trovarsi in contatto dell'acido nitrico e a inquinare quindi la sostanza da analizzare. Inol-

il filo deve avere un certo spessore, acciocchè non si ri-
di molto al passaggio di una corrente d'intensità che può ar-
re, volendo, fino a 8-10 Amp. Le lamine vanno piegate ad
lo retto con le bacchette, in modo che poi si trovino orizzon-
ente e la loro forma e dimensione è varia. Sarebbe prefe-
le avere lamine grandi, giacchè allora i gas ossidanti che vi
sviluppano si verrebbero a trovare in contatto di un maggior
mero di molecole di sostanza organica. Io ho usato lamine qua-
te, di cinque centimetri di lato. In caso eccezionale, si possono
tituire con un semplice filo a spirale. Si fissano le bacchette
modo che una lamina si trovi in fondo al recipiente, l'altra poco
tto la superficie dell'acido nitrico.

È bene, prima di applicare la corrente elettrica, far subire
la sostanza un'ossidazione, facendola semplicemente stare in con-
tto dell'acido nitrico per delle ore e magari per qualche giorno,
ciò per evitare l'azione abbastanza violenta che si avrebbe se
applicasse subito la corrente. Naturalmente in casi d'urgenza,
procede subito, e allora la distruzione avviene rapidissima.
rò in questo genere di analisi il tempo ha un valore molto re-
tivo, quindi io consiglio di aspettare. La corrente di cui dob-
amo servirci dev'essere continua, altrimenti in corrente alter-
ata un po' di platino passa in soluzione [1] e può alterare i ri-
ultati dell'analisi.

La direzione di essa è pressochè indifferente; però ho notato
he per la distruzione dei grassi è più conveniente che il polo po-
itivo si trovi superiormente, e quasi in contatto con lo strato
leoso, che subito si forma alla superficie. L'intensità della cor-
rente può variare da 2 a 10 Amp. e, com'è naturale, il tempo oc-
orrente per la distruzione dipende, oltre che dalla quantità e na-
ura della sostanza organica e ampiezza degli elettrodi anche dal-
intensità di corrente. Però un'intensità media di 4-6 Amp. è quella
he più si presta, evitando così un troppo riscaldamento dei fili
i platino e del liquido. Perchè questo, appena incomincia il pas-
aggio della corrente, si riscalda, e il calore agevola la distruzione.
La forza elettromotrice è di 8 Volt.

(1) E. Ruer, Ueber die elektrolytische Auflosung von Platin mittels Wechselstromen, itschrift f. phys. Chemie, XLIV, 81.

Per quanto a me non sia mai accaduta una rottura del re piente, nei numerosi casi in cui ho applicato il metodo, pure, p precauzione, è bene tener il bicchiere sopra una capsula di pa cellana, acciocchè, specie in caso di perizia giudiziaria, rompe dosi non vada perduta l'analisi.

I fenomeni che si possono osservare al passaggio della co rente elettrica sono i seguenti:

Il liquido si riscalda e alla superficie si formano quattro cinque centimetri di schiuma; al polo negativo nessuno svilupp di gas; al polo positivo un piccolo sviluppo. Il bicchiere si rie pie di vapori nitrosi, ed è per questo che l'operazione va fatta i cappa chiusa, per impedire che i vapori stessi si spandano n l'ambiente. Poi la schiuma va man mano diminuendo, e alla su perficie si forma uno strato oleoso. Il liquido da giallo e dens che era, si fa sempre più di un color chiaro e trasparente, fino a diventar limpidissimo. Lo strato oleoso superficiale viene a poc a poco diminuendo fino a scomparire del tutto insistendo, speci se si ha cura che l'anodo con una faccia sia quasi in contatto con esso. Del resto questo straterello di grasso che a temperatura ordinaria è solido e bianchissimo, non influisce affatto sui risultati dell'analisi, perchè con acqua acidulata per acido nitrico si può avere un lavaggio completo, scaldando ogni volta e agitando, poi lasciando raffreddare e filtrando per decantazione. Allorchè lo strato oleoso è molto ridotto, e il liquido è diventato limpidissimo e azzurrognolo, l'operazione può dirsi compiuta. La durata di questa dipende, come ho detto, dalla quantità della sostanza, dalla intensità e densità di corrente. Può durare poche ore, come pure due o tre giorni e più, se si vuol insistere nella distruzione completa dei grassi. Però in tutto questo tempo l'operatore non deve mai occuparsi dell'apparecchio, salvo che per notare l'intensità della corrente (l'amperometro non va tenuto sotto la cappa) e per aggiungere acido nitrico, qualora si fosse ridotto. Come si vede dunque la manualità e le precauzioni dell'operatore son ridotte al minimo desiderabile, giacchè l'apparecchio può funzionare anche di notte, senza alcun pericolo.

Una volta compiuta la distruzione, si separa per filtrazione a freddo il liquido dallo strato grasso, che vien lavato come ho detto precedentemente e le acque di lavaggio aggiunte alla solu-

[illegible]one, e con questa evaporate a bagno-maria, su capsula di por-[illegible]llana. Se prima di arrivare a secco lasciamo raffreddare, cristal-[illegible]a una piccola quantità di sostanza organica ossidabilissima col [illegible]re, tanto che, evaporando in massima parte si decompone. [illegible]esta sostanza è solubile in acqua e non influisce affatto sui ri-[illegible]tati dell'analisi, (1) e al gruppo dell'acido solfidrico precipitano [illegible]lo tracce di sostanza organica. In ogni modo, se dopo evaporato [illegible]r quanto più è possibile, si riprende con un po' d'acido nitrico [illegible]si risottopone la soluzione all'elettrolisi in un piccolo appareccchio, questa sostanza organica finisce col distruggersi del tutto, e [illegible] ha una soluzione perfettamente incolora, che non dà nessun [illegible]recipitato con l'acido solfidrico.

Il metodo, in confronto di quello di Marino-Zuco, presenta un [illegible]ran numero di vantaggi, sia per le manualità di gran lunga ri-[illegible]otte, sia per la distruzione più completa della sostanza organica [illegible] quindi maggior sicurezza nei risultati. Col metodo di Marino il [illegible]ossido d'azoto s'introduce dall'esterno; col metodo elettrolitico [illegible]a corrente elettrica scinde l'acido nitrico nel seguente modo:

$$HNO_3 = H^{\cdot} + NO'_3$$

Ora l'idrogeno non si svolge, ma agendo sull'acido nitrico lo può trasformare secondo le due equazioni:

$$HNO_3 + H^{\cdot} = H_2O + NO_2$$

$$HNO_3 + H_2 = H_2O + HNO_2$$

dando così origine ad ipoazotite e ad acido nitroso.

Ma l'acido nitroso pare si decomponga in acqua e anidride nitrosa:

$$2HNO_2 = H_2O + N_2O_3$$

e quest'ultima ci dà, scomponendosi

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

miscela eminentemente ossidante.

(1) Il Prof. Vitale ha trovato che questa sostanza è acido ossalico.

Inoltre l'anione NO'_3 può dar luogo alle seguenti reazioni:

$$2NO'_3 + H_2O = 2HNO_3 + O$$

In questo caso si ripristina acido nitrico e si sviluppa ossigeno; oppure:

$$NO'_3 = NO_2 + O$$

Come si vede dunque qui ossidi di azoto si formano nel liquido stesso, e la loro azione naturalmente è più energica. Inoltre col metodo di Marino, l'ossigeno è introdotto nella massa allo stato molecolare, e ha un potere ossidante quindi meno energico di quello ottenuto coll'elettrolisi, che si trova allo stato nascente e spiega la sua massima energia di combinazione. E che il solo ossigeno elettrolitico basterebbe per ossidare le sostanze albuminoidi, si dimostra sperimentalmente, sottoponendole all'azione dell'acido solforico concentrato e poi a una corrente di 5-7 Amp. Naturalmente l'azione è più lenta, perchè non vi concorrono tanti elementi ossidanti come per l'acido nitrico: e mentre con questi entrambi i poli, come abbiamo visto, agiscono da ossidanti, nel caso dell'acido solforico è il solo anodo che dà l'ossidazione.

Però anche qui la distruzione è completa. Ma io non consiglio l'uso dell'acido solforico, oltre che per la sua azione meno rapida, per i seguenti inconvenienti, che si avrebbero: alcuni elementi, come ad esempio l'arsenico, potrebbere dare in queste condizioni prodotti volatili, che quindi occorrerebbe raccogliere, mentre con l'acido nitrico tutti danno prodotti ossidati fissi. Inoltre con acido solforico le sostanze albuminoidi hanno più tendenza a spumeggiare, e dopo la decomposizione l'acido è molto più difficile a essere scacciato, in confronto dell'acido nitrico.

I risultati che si ottengono col metodo della distruzione elettrolitica sono veramente ottimi. Analisi quantitative di elementi diversissimi mescolati allo stato di soluzione nelle sostanze albuminoidi (uova, carne, ecc.) hanno dato risultati mai inferiori al 98,5 % di sostanza introdotta.

Riporto qui alcuni dati. Le quantità di carne variano dai 150 ai 500 gr.

	Quantità di sostanza introdotta	Quantità di sostanza trovata e riportata	Trovato %
As_2O_3	gr. 0,0928	gr. 0,0921	99,25
»	» 0,068	» 0,0674	99,12
$HgCl_2$	» 0,0986	» 0,0971	98,48
Ag	» 0,0621	» 0,0616	99,20
$BaCl_2, 2H_2O$	» 0,1234	» 0,1216	98,55
$PbNO_3$	» 0,2516	» 0,2492	99,05
$CuSO_4, 5H_2O$	» 0,4168	» 0,4156	99,72

Inoltre altri vantaggi si hanno con l'applicazione di questo metodo. In presenza di rame per esempio, purchè non siano tracce, il catodo prende il colore caratteristico di questo metallo, riconoscibile così a una semplice ispezione degli elettrodi. Per il piombo all'anodo si ha formazione del biossido, di color pulce, anch'esso caratteristico. L'argento, se si trovasse in quantità superiore all'equivalente di cloro che sta nella sostanza organica, in queste condizioni darebbe un deposito nerastro al catodo, deposito che comparirebbe al cessare della corrente. Ma l'argento sarebbe certamente svelato dalla formazione del cloruro che annerisce alla luce e che in parte si depositerebbe in fondo al bicchiere, e in parte si mescolerebbe al grasso, dandogli un colore sporco caratteristico, che non scomparisce con il prolungamento della corrente elettrica, come sarebbe il caso se si trattasse di sostanze carboniose. Un deposito nerastro al catodo darebbero pure il nichel e il cobalto, deposito che ugualmente scompare al cessar della corrente. Il bario in parte sarebbe trasformato in solfato. dall'acido solforico prodottosi per ossidazione dello zolfo delle sostanze organiche, e si depositerebbe in fondo al bicchiere, o anche sarebbe ritenuto dai grassi, ma data la sua discreta solubilità in acido nitrico concentrato, in buona parte si troverebbe nel residuo della soluzione nitrica evaporata. L'antimonio e lo stagno si trasformano rispettivamente in pentossido Sb_2O_5 e biossido SnO_2, entrambi insolubili in acqua. Abbiamo così una separazione netta dell'antimonio e dello stagno dall'arsenico, che si viene a trovare tutto forma di acido arsenico, e perciò solubile. Non dobbiamo quindi ricorrere al metodo proposto da Meyer, di fondere cioè con

carbonato e nitrato sodico i solfuri solubili in solfuro d'amm per separare i primi due dall'arsenico.

Procederemo dunque nel modo seguente:

La soluzione nitrica con le acque di lavaggio viene evapo per quanto è possibile, a bagno-maria, su capsula di porcell e poi il residuo, sia o no completamente solubile, è ripreso acido nitrico (da 30 a 50 cm³) e risottoposto all'elettrolisi, in piccolo apparecchio. Ciò ha due scopi:

1° Finir di distruggere il residuo di sostanza organica.

2° Presentarci in modo più netto alcuni dei fenomeni cennati.

Dopo cinque o sei ore si cessa la corrente, si evapora di nu la soluzione a bagno-maria e si riprende con acqua, filtrando il residuo non vi è completamente solubile e lavando accura mente, a caldo. La soluzione, con le acque di lavaggio, vien toposta al metodo ordinario di analisi, notando che, se si v fare un dosamento quantitativo, è bene portare a volume il quido e conservarne una parte aliquota. Il residuo insolubile, c'è, unito al filtro, viene essiccato completamente col grasso, sieme col quale possono esser rimasti l'anidride stannica, il pe tossido d'antimonio, il cloruro d'argento e i solfati insolubili.

Si prepara intanto un miscuglio di quattro parti di nitro una di carbonato sodico anidro, e con questo si fa dei grassi, sidui e filtrati una miscela granulosa, che poi vien proiettata a pe zettini in un crogiuolo di porcellana sufficientemente grande, cui c'è un po' di nitro fuso. Le piccole masse bruciano con fen meni luminosi e fondono con effervescenza. Quando tutta la mas è stata con questo procedimento bruciata e fusa, si mantiene tale stato per un certo tempo, dopo di che si lascia raffredda Quindi si pone il crogiuolo, non completamente freddo però, una capsula di porcellana, in cui sia dell'acqua fredda. Il cr giuolo si rompe (la rottura, anche operando in altro modo è qu sempre inevitabile) e la massa lentamente si discioglie. Si fil e si tratta con acqua fino ad asportare tutta la parte solubile. filtrato si fa passare allora una corrente di anidride carbonica si aggiunge del bicarbonato sodico) per precipitare lo stagno, zinco e l'alluminio che si fossero potuti sciogliere nell'idrato dico formatosi; si rifiltra e il precipitato si unisce all'altro

duo. Sul filtrato, se il lavaggio dei grassi fu compiuto con cura non ci saranno nemmeno traccie d'arsenico, nè di cromo, i sol-elementi tossici che in queste condizioni potrebbero trovarvisi, l'antimonio essendo sotto forma di piroantimoniato di sodio insolubile e gli altri tossici tutti o sotto forma metallica o di carbonati o di ossidi.

Sul residuo insolubile in acqua si procede alla ricerca analitica col metodo ordinario.

Questa nota fu pubblicata fin dall'anno scorso nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei (Serie V, Vol. XIII Fasc. I Secondo Sei mestre pag. 94). Nel frattempo è comparso un lavoro del Protessore D. Vitali (Giornale di Farmacia N. 4, 15 Aprile 1905) in cui l'autore, dopo aver fatto una critica completa degli inconvenienti che s'incontrano nella distruzione della sostanza organica con i metodi attualmente in uso (Fresenius e Babo, Marino-Zuco) dice di aver sottoposto a controllo il mio procedimento elettrolitico. Dalle prove che il Vitali fa, mi limito a riportare la più convincente:

A una grossa cavia furono iniettati dal Prof. Ivo Novi gr. 0,05 di cloruro stannoso, gr. 0,05 di acetato neutro di piombo, gr. 0,03 di bicloruro di mercurio, gr. 0,05 di tartrato di antimonio e potassio e gr. 0,02 di anidride arseniosa. Ora il Prof. Vitali sottopose le visceri dell'animale così avvelenato (cervello, fegato, milza, cuore, esofago, tubo gastrenterico, e il sangue e l'urina) alla distruzione elettrolitica, quindi analizzò i residui, in cui ritrovò nettamente tutti i tossici introdotti.

Questa prova unita alle altre convinse il Prof. Vitali della bontà del metodo, tanto ch'egli l'applicò subito a un caso di perizia giudiziaria, in cui potè rinvenire e dosare quantitativamente il bario, a proposito del quale fa alcune utili osservazioni.

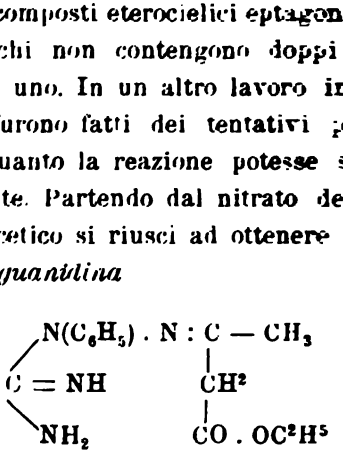
Roma, Istituto chimico farmaceutico e tossicologico della R. Università.

Derivati idrazinici dell'o-amidobenzaldeide.

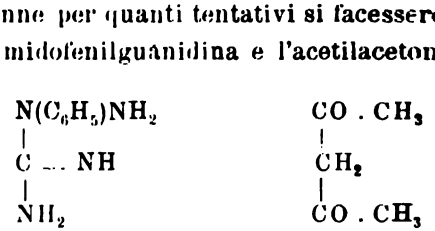
Nota di CESARE RONCAGLIOLO

Giunta il 18 novembre 1905.

Il numero dei composti eterocielici eptagonali [illegible] colissimo e quei pochi non contengono doppi legami [illegible] simo ne contengono uno. In un altro lavoro in collaboraz[illegible] prof. Pellizzari [1] furono fatti dei tentativi per ottenere composti, ma per quanto la reazione potesse sembrare [illegible] non si ottenne niente. Partendo dal nitrato dell'amidofen[illegible] dina e l'etere acetacetico si riuscì ad ottenere il nitrato di *acetoacetamidofenilguanidina*



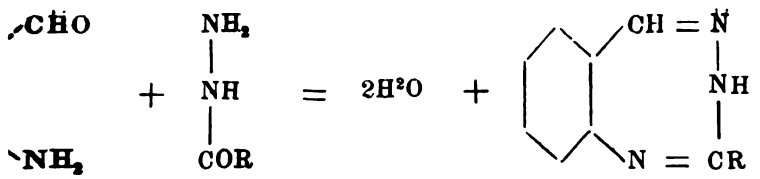
ma la chiusura della catena coll'eliminazione di una mol[illegible] alcool non avvenne per quanti tentativi si facessero. Si tentò di fare agire l'amidofenilguanidina e l'acetilacetone



i quali come apparisce chiaramente dalle formule avrebbero potuto dare una catena a sette atomi coll'eliminazione di una molecola d'acqua, ma anche in questo caso non si ebbe il c[illegible] sperato.

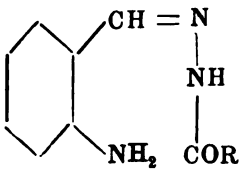
Sempre nell'intento di studiare se era possibile ottenere composti ciclici eptagonali con più di un doppio legame pensai di correre all'o-amidobenzaldeide facendovi agire le monoazidi. La reazione similmente a quanto avviene colle ani[illegible] conducono a composti chinazolinici, avrebbe potuto avve[illegible] seguente modo

[1] Gazz. chim. ital., 1901, *a*, 513.



itai la reazione colla monoacetilidrazide eppoi colla formi-
e, che però dava meno speranze, perchè si trasforma fa-
e in diformilidrazide mentre l'acetilidrazide è molto più

reazione avviene soltanto a metà formandosi composti di
tipo

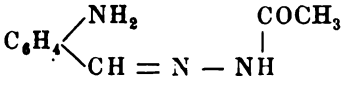


minazione dell'altra molecola d'acqua non avviene. Insi-
col riscaldamento oppure coi disidratanti si ha una modi-
e profonda del composto e si ricava della *o-amidobenzal*

$$\begin{array}{l} N : CHC_6H_4 . NH_2 \\ | \\ N : CHC_6H_4 . NH_2 \end{array}$$

esto stesso composto si può ottenere più semplicemente
midobenzaldeide e un sale d'idrazina. Tanto dell'amidoben-
ilidrazide come dell'amidobenzalazina furono preparati i de-
acetilici.

o-amidobenzalacetilidrazide



antità equimolecolari di aldeide o-amidobenzoica e di mo-
lidrazina mescolati intimamente furono messi in una be-
scaldati a bagno di acido solforico verso 100°. Dapprima

la massa fuse in un liquido giallo, il quale per prolungato riscaldamento si rapprese in una massa dura cristallina, gialliccia. Questo prodotto sciolto in alcool dette dapprima una piccola quantità di una sostanza gialla in aghi leggerissimi fusibili a 243° che è o-amidobenzalazina, che descriveremo dopo, e concentrando molto si depone poi un'altra sostanza bianca mista a pochissima amidobenzalazina, la quale venne tolta con lavaggi con etere. Questo prodotto bianco che è l'o-amidobenzalacetilidrazide venne purificato cristallizzandolo dall'acqua e si ebbe in piccoli cristalli fusibili a 170°.

Gr. 0,2278 di sostanza dettero gr. 0,5117 di anidride carbonica e gr. 0,1287 di acqua.

Gr. 0,197 di sostanza dettero 39,8 cc. d'azoto a 19° e 752 mm. su e 100 parti.

Trovato	Calcolato
C = 61,23	61,01
H = 6,27	6,21
N = 23,40	23,72

È solubilissima nell'alcool e nell'acetone, poco solubile nell'acqua e quasi insolubile nell'etere.

Per avere la chiusura della catena si provò dapprima colla presenza di alcali, come si fa in casi consimili, ma senza resultato; poi si impiegarono disidratanti ma sempre con resultato negativo. Infine si tentò col riscaldamento prima a 180° per un'ora, ma la massa non variò di peso nè di aspetto, quindi a 200° per un'altra ora e così diminuì dell'1,11 % in peso. La massa sciolta nell'alcool e cristallizzata frazionatamente dette della amidobenzalazina fusibile a 240° e del prodotto primitivo inalterato.

Acetilamidobenzalacetilidrazide.

$$C_6H_4 \begin{cases} NH \cdot COCH_3 \\ CH = N - NH \cdot COCH_3 \end{cases}$$

parti 1 di amidobenzalacetilidrazide e parti 5 di anidride acetica furono messe in un palloncino e già a freddo si ottenne una soluzione limpida che però dopo poco depose l'acetilderivato in cri-

lini bianchi. Dopo alcune ore si aggiunse dell'acqua per de-porre l'eccesso di anidride acetica e il prodotto raccolto e ben to, fu cristallizzato dall'acqua in cui è poco solubile e si ebbe i cristalli bianchi trasparenti fusibili a 195-196° e solubilis-nell'alcool.

Gr. 0,212 di sostanza dettero cc. 31,8 di azoto a 21° e 759 mm.

Trovato %	Calcolato
N = 19,02	19,17

Fu provato anche di far la reazione a caldo facendo bollire soluzione acetica, nella speranza che l'acetilderivato eliminando do acetico, dasse il prodotto a catena chiusa, ma si ebbe sol-to il solito acetilderivato.

o-amidobenzalazina.

$$\begin{array}{l} N : CH . C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ N : CH . C_6H_4 . NH_2 \end{array}$$

Si ottiene come si è detto in piccola quantità nella reazione l'aldeide amidobenzoica e la monoacetilidrazina, come pure si ma nel riscaldamento dell'amidobenzalacetilidrazide, ma il modo semplice per prepararla è di aggiungere un sale di idrazina una soluzione acquosa alcoolica di amidobenzaldeide e così pre-ita in polvere giallina che si purifica cristallizzandola dall'al-l. Si ottiene così in aghetti piccoli, gialli, fusibili a 243°.

Gr. 146 di sostanza dettero 29 cc. di azoto a 14° e 755 mm.

Trovato %	Calcolato
N = 23,32	23,52

È insolubile nell'acqua assai solubile nell'alcool e discreta-ente nell'etere.

Diacetilamidobenzalazina.

$$\begin{array}{l} N : CHC_6H_4 . NH . COCH_3 \\ | \\ N : CHC_6H_4 . NH . COCH_3 \end{array}$$

Una certa quantità di amidobenzalazina fu trattata con cinque

volte il suo peso di anidride acetica e si scaldò a 100° per un'ora. La sostanza solida non si sciolse ma si fece pastosa e meno gialla. Si trattò con acqua a freddo per decomporre l'eccesso dell'anidride acetica e il prodotto solido raccolto e cristallizzato dall'alcool dette la diacetil-o-amidobenzalazina in aghi gialli fusibili fra 285° e 288°.

Gr. 0,190 di sostanza dettero 28,4 cc. di azoto a 19° e 755 mm.

Trovato %	Calcolato
N = 17,31	17,50

Furono fatti pure alcuni saggi colla aldeide o-amidobenzoica e la monoformilidrazide e neppure in questo caso si ottenne il prodotto ciclico a sette atomi, ma soltanto della o-amidobenzalzina e della amidobenzalformilidrazina che però non riuscimmo bene a purificare.

Laboratorio di chimica generale della R. Università di Genova.

La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi.

Nota di GIOVANNI PELLINI.

(*Giunta il 9 dicembre 1904*).

In una Nota apparsa nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XII, 2° sem., serie 5ª, fasc. 8°, e più tardi nella Gazzetta Chimica del 1904, parte I, pag. 128, ho comunicato i risultati di una prima determinazione quantitativa del tellurio per via elettrolitica, allo scopo preciso ed evidente, come anche apparisce in fine di quella Nota, di studiare e perfezionare un metodo di analisi per la determinazione del peso atomico del tellurio. Lo studio venne continuato e fra breve tempo spero di poter comunicare i risultati completi delle mie ricerche. Se ora mi sono deciso a pubblicare questa seconda Nota, che riguarda i perfezionamenti apportati al metodo di analisi elettrolitico, è perchè il sig. Gallo [1] ha iniziato una serie di lavori sul tellurio che hanno molto le-

[1] R. Acc. dei Lincei, vol. XIII, 1° sem., pag. 713; Rendiconti della Società chimica di Roma, n. 14, pag. 120, seduta del 24 luglio 1904.

me con le ricerche che io ho intrapreso da diverso tempo, fino quando cioè il sig. Gallo era assistente nell'Istituto Chimico Padova.

Una quantità rilevante di tellurio bene aderente si può de-re in un tempo relativamente breve con l'impiego del catodo tante [1] ed una piccola variante al bagno da elettrolisi da me oposto. La disposizione dell'apparecchio è analoga a quella di ooch e Medway. Come catodo venne impiegato un bicchiere ci-ndrico di platino avente una superficie esterna totale di cm^2 110. a superficie del catodo è matta. La rotazione viene determinata un motorino ad aria calda.

Il tellurio venne purificato mediante trasformazione del tel-rio puro, che si compera in commercio, in nitrato basico [2], rasformazione di questo in anidride tellurosa, precipitazione del ellurio con acido solforoso, e dopo fusione, in corrente di idro-eno, del tellurio così precipitato, venne purificato ulteriormente er ripetuta distillazione nel vuoto.

Tutti gli altri reattivi vennero da me preparati e purificati on tutta cura.

Una quantità pesata di tellurio viene sciolta nel bicchiere da lettrolisi in una quantità sufficiente di acido nitrico ($d = 1,25$), i scaccia l'acido nitrico a bagno maria, poi si aggiungono 10 cm^3 i acido solforico concentrato, si riscalda alquanto tempo a bagno i sabbia e dopo aver lasciato raffreddare si aggiungono circa 0-40 cm. di una soluzione satura alla temperatura ordinaria di rtrato acido ammonico, si agita e si fa bollire fino a completa oluzione dell'acido telluroso, e poi si aggiunge tanta soluzione di rtrato fino al volume totale di cm^3 250.

Si elettrolizza alla temperatura di 60° con una densità di cor-nte $ND_{100} = 0,12-0,09$ Amp., e una differenza di potenziale agli lettrodi di 1,8-2,2 Volta. Il catodo ruota con una velocità di circa 0-900 giri al minuto. Si mantiene sempre il deposito di tellurio mmerso nel liquido per aggiunta continua di acqua bollita e raf-eddata in corrente di anidride carbonica. Dopo aver esclusa la resenza di tellurio nel bagno mediante la nota reazione con clo ro stannoso (circa 2 cm^3 del liquido per aggiunta di HCl e

(1) Gook e Medway, Zeit. für anor. Chemie, 35, 414.
(2) P. Köthner, Liebig's Annalen, Band 819, pag. 1.

$SnCl_2$ non devono dare dopo *qualche minuto* nessuna colorazione bruna), s'interrompe rapidamente l'elettrolisi e pure con molta rapidità, mentre il catodo ruota con piccola velocità, si lava il deposito con un getto di acqua bollita e raffreddata in corrente di anidride carbonica, poi si lava con alcool assoluto. Si secca in stufa a 90°-95° per dieci minuti e poi si pesa.

La lavatura senza interrompere la corrente implica una grave causa di errore. Si osserva che mano mano che si procede alla lavatura e quindi alla diluizione del bagno, il tellurio passa in soluzione sotto forma probabilmente colloidale di colore bruno-violaceo. Una forma colloidale del tellurio venne pure osservata da A. Gutbier e F. Resenscheck [1] nella elettrolisi di una soluzione di acido tellurico per aggiunta di cianuro potassico. Io però finora ho semplicemente osservato il fenomeno senza studiarlo a fondo.

Ma quando si opera come è detto sopra non si può svelare nel bagno, e non sempre, altro che una reazione appena visibile e senza conseguenze sui risultati.

Tellurio		Differenza	Densità di corrente per 100 cmq.	Temperatura	Durata in ore	Aspetto del deposito
pesato gr.	trovato gr.	gr.				
0,7127	0,7120	— 0,0007	0,11 — 0,093	60°	8	grigio-nero opaco
1,1256	1,1247	— 0,0009	0,12 — 0,095	»	12 ½	»
0,6011	0,6001	— 0,001	0,11 — 0,097	»	7	»

Poichè si può depositare quantità di tellurio molto maggiore di un grammo il metodo non si presta solo per analisi, ma anche alla purificazione del tellurio stesso, quando lo studio della separazione dagli altri elementi sia completo, come mi riservo di fare.

Istituto di chimica generale della R. Università di Padova. Agosto 1904.

[1] Zeit. für anorg. Chemie, Band 40, p. 266.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXXV - VOL. XXXV - 1905

PARTE SECONDA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXXV

PARTE SECONDA

FASCICOLO I.
(Pubblicato il 4 Agosto 1905).

Ulpiani C. e **Bernardini L.** — Azione dell'acido nitrico sull'etere aceton-di-carbonico . . . . . p. 1
Ulpiani C. — Sulla costituzione degli acidi fulminurici » 7
Mazzara G. e **Borgo A.** — Nuove ricerche sul monocloro e sul monoclorotribromopirrolo . . . . . » 19
Salvadori R. — Esperienze di lezione. . . . . » 27
Piutti A. e **Stoppani E.** — Sulla presenza del bismuto nelle piriti di Agordo . . . . . » 29
Mameli E. — Sull'etere etilpiperonilico. . . . . » 32
Betti M. e **Mundici C. M.** — Sull'aldeide β-ossinaftoica » 37
Pajetta R. — Osservazioni sul numero di jodio degli olii » 53
Pellini G. e **Vaccari M.** — Azioni chimiche del radio » 57
Zecchini F. — Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. — Studio degli elettroliti in soluzione » 65
Maselli C. - Condensazione della fenacilanilina con alcuni cloro-eteri. . . . . » 86
Pannain E. — Elettrolisi delle imidi . . . . . » 94
Mazzara G. e **Borgo A.** — L'azione del cloruro di solforile sul α-metilindol (metilchetol) . . . . . » 100
Mazzara G. e **Borgo A.** — Intorno all'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico » 104
Bruni G. e **Finzi F.** — Studii sulla racemia . . . » 111
Bruni G. — Studii sulla racemia . . . . . » 122
Ponzio G. — Su alcuni nuovi acidi della serie oleica. Acido 2,3-ipogeico . . . . . » 132
Oddo B. — Azione del cloruro di solforile sulle combinazioni organo-magnesiache miste . . . . . » 136
Angelucci O. — Due nuovi apparecchi per laboratorio » 142
Rendiconti della Società Chimica di Roma . . nn. 11 e 12

FASCICOLO II.
(Pubblicato il 2 Settembre 1905).

Giolitti F. — Su alcune proprietà dell'uranato ammonico p. 145
Giolitti F. e **Bucci G.** — Sui fenomeni di equilibrio fra

gli idrati del solfato uranoso. Su alcune proprietà del solfato uranoso . . . . . p. 162
Giolitti F. e **Bucci G.** — Sui fenomeni di equilibrio fra gli idrati di solfato uranoso. — II. L'ottoidrato e tetraidrato di solfato uranoso . . . . . » 151
Giolitti F. e **Vecchiarelli V.** — Osservazioni sul carbonato doppio di uranile e d'ammonio . . . » 170
Giolitti F. — Sulle condizioni di stabilità di alcune sospensioni . . . . . » 181
Marino L. — Sul comportamento elettromotore del molibdeno e su alcune analogie con quello del cromo . . » 199
Colonna E. — Di alcuni acetati e formiati metallici » 224
Perotti R. — Dosaggio della cianamide ed applicazioni » 229
Oddo G. e **Puxeddu E.** — A proposito della comunicazione di G. Plancher « Sulla fenilidrazina come agente riduttore » . . . . . » 233
Bertolo P. e **Ranfaldi G.** — Sopra due deidropinaconi dell'artemisina. (Artemisone ed isoartemisone) . . » 235
Rendiconti della Società Chimica di Roma . . . n. 19

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 22 Settembre 1905).

Gallo G. — Equivalente elettrochimico del tellurio . p. 245
Foerster F. e **Coffetti G.** — Intorno all'elettrolisi di soluzioni di solfato di rame . . . . . » 278
Quartaroli A. — Equilibrio chimico di alcune basi messe simultaneamente in contatto con acido fosforico . » 290
Bruni G. e **Tornani E.** — Sui picrati e su altri prodotti d'addizione di composti non saturi . . . » 304
Comanducci E. e **Lobello R.** — Azione dell'etere isosuccinico sopra anilina, p-toluidina e p-ammidofenoli » 309
Mazzara G. e **Borgo A.** — Azione del cloruro di solforile sull'indol . . . . . » 320
Mazzara G. e **Borgo A.** — Azione del bromo sul cloroindol e del cloruro di solforile sullo scatol . . » 326
Bellucci I. — A proposito di un recente lavoro di M. Blondel . . . . . » 334

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 2 Novembre 1905).

Marino L. — Sulle condizioni di esistenza dei sali doppi $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 8H_2O$ e $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$ — Loro correlazione coi corrispondenti solfati delle terre rare p. 341

Ulpiani C. e **Rodano G. A.** — Elettrosintesi nel gruppo dei ciano-derivati . . . . . p. 365

Errera G. e **Maltese R.** — Sull'ossidazione del 4.6-nitroamino-1.3-metaxilene . . . . . » 370

Ciamician G. — Intorno alle moderne teorie dei doppi legami ed alla formula di costituzione del pirrolo . » 384

Ponzio G. — Note di laboratorio . . . . . » 394

Angelucci O. — Contributo alla costituzione del gruppo « N_2O_2 » dei pernitroso composti derivanti dalle ossime » 398

Marino L. e **Sericano G.** — Studio chimico-fisico sulla natura chimica degli enzimi e della loro attività . » 407

Piccini A. — Osservazioni ad una Memoria del Professor Werner . . . . . » 417

Pinerua Alvarez E. — Sopra un nuovo composto iodurato di osmio atto a ricercare ed a valutare quantità minime di osmio. . . . . » 421

Pinerua Alvarez E. — Osservazioni sulla difenilammina, come reattivo dei nitriti, nitrati, clorati e sull'utilità del suo impiego quando essa è mescolata alla resorcina ed al naftol β . . . . . » 427

Pinerua Alvarez E. — Sopra un nuovo reattivo dell'aconitina. . . . . » 429

Pinerua Alvarez E. — Sopra una reazione dei composti del rodio utilizzabile nell'analisi chimica . . » 431

Pinerua Alvarez E. — Nuovo reattivo generale cromatico dei polifenoli, dei loro isomeri e dei composti organici a funzioni multiple oltre quella fenolica . . » 432

Pinerua Alvarez E. — Sopra una reazione colorata dell'acido piruvico con i naftoli α e β in soluzione solforica » 435

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 4 Dicembre 1905).

Bertè E. — Sopra un nuovo metodo indiretto di valutazione delle aldeidi nell'essenza di limone . . . p. 437

Fortini V. — Su alcune nuove relazioni di analogia fra tallio e alluminio . . . . . » 450

Plancher G. — Sulla fenilidrazina come agente riduttore in chimica organica — Replica ai sigg. G. Oddo ed E. Puxeddu . . . . . p. 460
Pinerua Alvarez E. — Su un nuovo reattivo del potassio. . . . . » 463
Palazzo F. C. — Sopra l'azione del bromo sull'etere dimetil-piron-dicarbonico . . . . . » 465
Palazzo F. C. e **Onorato P.** — Sul dimetil-diacetil-pirone e sulla costituzione dei composti γ-pironici sintetici » 476
Bellucci I. e **Parravano N.** — Sulla costituzione di alcuni piombati . . . . . » 500
Bellucci I. e **Parravano N.** — Sopra una nuova serie di sali isomorfi. . . . . » 509
Bellucci I. e **Venditori D.** — Sui sali di Roussin » 518
Rendiconti della Società Chimica di Roma. . . nn. 14 e 15

FASCICOLO VI.
(Pubblicato il 5 Febbraio 1906).

Betti M. — Forma semplicissima di Gasometro a pressione costante ma variabile a volontà . . . . . p. 537
Errera G. e **La Spada G.** — Nuovo metodo di sintesi di derivati del fluorene e del difenile. . . . . » 539
Roncagliolo C. — Gli allumi selenici di ferro. . » 553
Mazzara G. e **Borgo A.** — Azione del cloruro di solfoxile sull'indol. Monocloro e dicloroindol . . . . » 563
Ponzio G. — Su alcuni nuovi acidi della serie oleica. Nota III: derivati dall'acido 2,3-oleico. . . . . » 569
Manuelli C. e **Maselli C.** — Condensazione delle o.diammine con l'acido ftalonico . . . . . » 572
Romeo G. — Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina . . . . . » 579
Bargellini G. — Condensazione della flavindulina con composti metilenici . . . . . » 589
Oddo G. e **Puxeddu E.** — Riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli per mezzo della fenilidrazina . » 598
Coppadoro A. — Elettrolisi con correnti alternate. I. Elettrolisi dei cloruri alcalini . . . . . » 605
Rendiconti della Società Chimica di Roma . nn. 16 17 e 18

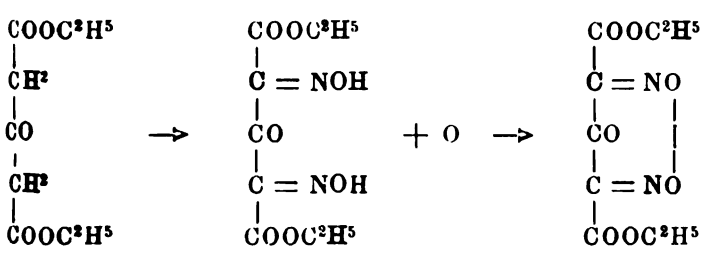
GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Azione dell'acido nitrico sull'etere aceton-di-carbonico.

Nota di C. ULPIANI e L. BERNARDINI.

(Giunta il 4 ottobre 1904).

Henry e Peckmann [1] per azione dell'acido nitrico fumante arico di vapori nitrosi sopra l'etere aceton-di-carbonico ottennero n prodotto giallo cristallino, che fondeva a 116° e che dimostrarono essere il perossido dell'etere di-nitroso-acetondicarbonico; secondo essi si formerebbe dapprima l'etere di-nitroso che non fu potuto isolare e che per azione ulteriore dell'acido nitrico darebbe acqua e il perossido



Ripetendo questa preparazione, noi abbiamo potuto constatare che insieme a tale perossido si forma un olio azotato, anzi modificando le condizioni, in cui lavoravano Henry e Peckmann, ossia impiegando acido nitrico fumante non saturo di vapori nitrosi ed

[1] Ber., 26, 1001.

operando alla temperatura ordinaria, abbiamo potuto ottenere, quale prodotto dell'azione dell'acido nitrico sull'etere acetondicarbonico, soltanto questo olio azotato, che si poteva purificare dalle tracce del perossido che lo accompagnavano distillando in corrente di vapore.

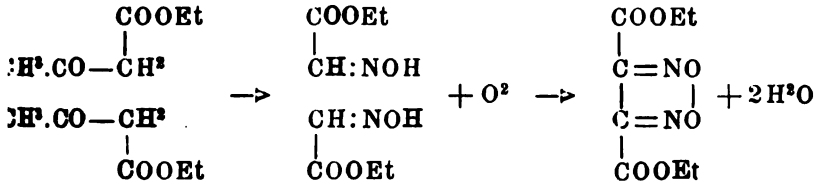
Quest'olio azotato trattato con ammoniaca concentrata, si trasforma quasi quantitativamente in un prodotto cristallino, che può essere ottenuto purissimo con una sola cristallizzazione dall'acqua, in cui è quasi insolubile a freddo e abbastanza solubile alla temperatura di ebollizione.

Questo composto fonde a 216°; ha per formola bruta $(CHNO)^n$ ed è del tutto identico al prodotto fondente a 216° che Steiner [1] ottenne per azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato di ammonio, e che uno di noi [2] insieme a Ferretti ottenne per azione pure dell'acido solforico concentrato sulla nitro-malon-amide.

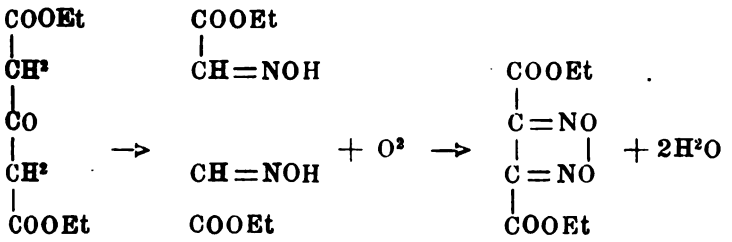
L'olio azotato invece è stato riconosciuto identico al perossido dell'etere ossimido acetico, preparato prima da Propper e poi da Cramer per azione dell'acido nitrico fumante sull'etere aceto-acetico; i due composti non solo presentano una medesima composizione e le medesime proprietà, ma si comportano ugualmente di fronte all'ammoniaca concentrata. Infatti noi abbiamo trattato il composto di Propper con ammoniaca concentrata: esso si comporta in modo affatto uguale al prodotto ottenuto dall'etere aceton-dicarbonico trasformandosi dopo pochi minuti con forte sviluppo di calore nel prodotto $(CHNO)^n$ fondente a 216°; anzi partendo dall'etere aceto-acetico, si ha un metodo molto comodo per la preparazione di questo prodotto; facendo agire l'acido nitrico fumante sull'etere aceto-acetico si ha un rendimento in perossido di circa il 70 %, e trattando questo con ammoniaca concentrata si ha un rendimento quasi quantitativo del composto fondente a 216°.

Il meccanismo dell'azione dell'acido nitrico fumante saturo di vapori nitrosi sull'etere aceto-acetico è stato illustrato da Cramer: in un primo tempo si forma acido ossimido acetico, in un secondo tempo per l'azione ossidante dell'acido nitrico si forma il perossido

(1) Ber., 9, 781.
(2) Gazz. chim. ital., 22, 1902.

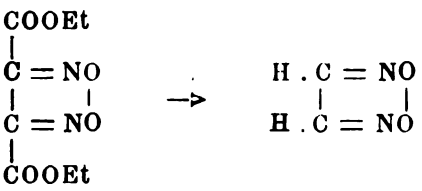


Affatto analogamente noi crediamo che si comporti l'etere aceton-di-carbonico; in un primo tempo si ha contemporaneamente alla fuoriuscita del Co (Co-abspaltung) la formazione dell'etere ossimido-acetico che poi per ossidazione dà luogo al perossido di Cramer.



Più difficile è spiegare la formazione del composto fondente a 216°.

Si puo immaginare che l'ammoniaca concentrata si limiti a decarbossilare il dinitroso-perossido.



ma allora il composto fondente a 216°, sostanza stabilissima, avrebbe la medesima formula di struttura che Hollemann assegna all'acido fulminico e costituirebbe il primo termine della serie dei perossidi, primo termine ancora sconosciuto, ma che secondo Angeli dovrebbe essere instabilissimo, oppure si può ammettere che tale perossido si formi e che appena formato subisca quello speciale processo di idratazione e disidratazione che Angeli ha invocato per la formazione del nitroacetonitrile

$$\begin{array}{c} HCNO \\ | \quad | \\ HCNO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H.C = NOOH \\ | \\ H.C = NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H^2CNO^2 \\ | \\ CN \end{array}$$

Quest'ultima formula di struttura spiega molto bene la formazione del composto a punto di fusione 216° dal fulminurato di ammonio e dalla nitromalonamide per azione dell'acido solforico concentrato

$$\begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ (NH^3)HCNO^2 \\ | \\ CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H^2CNO^2 \\ | \\ CN \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ HCNO^2 \\ | \\ CONH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H^2CNO^2 \\ | \\ CN \end{array}$$

tuttavia non spiega la sua stabilità di fronte all'ammoniaca.

Gli studii sulla costituzione di questo composto fondente a 216° saranno proseguiti.

Azione dell'acido nitrico fumante sull'etere aceton-di-carbonico.

Henry e Peckmann per la preparazione dell'etere dinitroso perossido aceton-di-carbonico impiegavano acido nitrico fumante e rosso in cui erano stati fatti passare dal 20 al 25 % di vapori nitrosi usando per 30 gr. di etere aceton-di-carbonico 35 gr. di questo acido e raffreddando il tutto con ghiaccio. Noi abbiamo modificato queste condizioni adoperando acido nitrico fumante leggermente colorato e per una parte di etere aceton-di-carbonico 4 parti di acido, raffreddando con acqua. Si pongono 10 grammi di etere aceton-di-carbonico in una buretta e si lasciano gocciolare in un palloncino di vetro contenente 40 di acido nitrico fumante, tenuto sotto una corrente di acqua fredda, agitando continuamente. Quando tutto l'etere è stato aggiunto si lascia ancora un'ora sotto la corrente di acqua agitando di tanto in tanto, quindi si versa il tutto in acqua fredda. Precipita al fondo un olio con contemporanea

rmazione di una scarsissima quantità di pernitroso etere aceton-carbonico che sotto forma di spuma gialla sale alla superficie l liquido. L'olio, separato per filtrazione e lavato bene con acqua, en posto in un apparecchio a distillazione in corrente di vapor acqua. Il pernitroso che poteva inquinare l'olio non viene tra-ortato dalla corrente di vapore, resta e si riottiene tale e quale ell'apparecchio. L'olio che distilla in corrente di vapore è inco-ore, solubile in alcool, in etere e in benzolo; separato dall'acqua er filtrazione e lavato, viene filtrato per una serie di filtri asciutti. 'enuto in essiccatore fino a costanza di peso, ha dato all'analisi risultati seguenti:

Gr. 0,1535 hanno dato cc. 16 di N a 15°,2 e a 752,15 mm. di Hg.
Gr. 0,1161 hanno dato cc. 16 di N a 14° e a 756,75 mm. di Hg.
Gr. 0,3003 hanno dato gr. 0,4584 di CO^2 e gr. 0,1327 di H^2O.
Gr. 0,2438 hanno dato gr. 0,3687 di CO^2 e gr. 0,1034 di H^2O.
Per cento parti si ha:

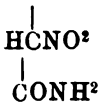
	Trovato				Calcolato per $C^8H^{10}O^6N^2$
N	12,09	12,25	—	—	12,17
C	—	—	41,63	41,19	41,73
H	—	—	4,90	4,71	4,34

Preparazione del perossido di Cramer dell'etere aceto-acetico

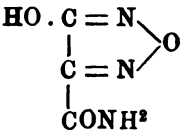
Si versano 25 gr. di etere aceto-acetico in un pallone tenuto nel ghiaccio e si aggiunge a poco a poco acido nitrico fumante e rosso. Si ha una reazione violenta con piccole esplosioni che cessano alla fine della reazione. Finite queste esplosioni si aggiunge altrettanto acido di quello aggiunto e dopo si versa il contenuto del pallone in acqua ghiacciata. Precipita il pernitroso che viene lavato e filtrato.

Cramer e Propper ottengono per cento parti:

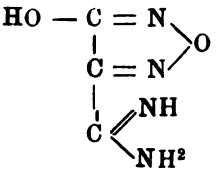
	Cramer	Propper	
N	—	12,06	11,41
C	41,28	41,90	41,85
H	4,44	4,76	4,83



e recentemente il Nef [1] ha considerato l'acido isofulminurico di Ehrenberg come l'amide dell'acido furazan-carbonico.



dando alla sostanza $C^3H^4N^4O^2$ (amide fulminurica di Ehrenberg) la formula



La costituzione di questo gruppo di sostanze benchè dotate di una sorprendente stabilità e di una grande bellezza di cristallizzazione per sè e per i loro sali, è dunque ancora incerta, oscuro è il meccanismo della loro formazione dell'acido fulminico e non si è ancora potuto realizzare la loro sintesi da sostanze ben definite con reazioni nettamente valutabili. Ora essendomi riuscita la preparazione dell'acido fulminurico di Liebig, dell'acido β-isofulminurico di Scholvien e di un amide fulminurica della formola $C^3N^4H^4O^2$ analoga all'amide fulminurica di Ehrenberg, per demolizione di una sostanza a 4 atomi di carbonio (il dinitroso perossido dell'amide succinica) io spero in base a questo nuovo modo di formazione di interpretare la costituzione ancora oscura di questo gruppo di sostanze e intanto comunico il processo da me seguito per la loro preparazione.

In una nota precedente in collaborazione con Bernardini [2]:

(1) Ann. 280, pag. 327.
(2) Rend. Acc. Lincei, 1904, vol. XIII, 2° semestre, pag. 331.

già pubblicata l'anno scorso, noi avevamo ottenuto per azione dell'ammoniaca concentrata sul dinitroso perossido dell'etere succinico il medesimo prodotto cristallino $(CNOH)^n$ che Steiner aveva ottenuto per azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio e che io stesso in collaborazione con Ferretti [1] aveva pure ottenuto per azione dell' acido solforico concentrato sulla nitro-malonamide.

Per questo composto $(CHNO)^n$ Bernardini ed io avevamo discusso le seguenti formule di struttura

$$\begin{array}{l} H.C=NO \\ \quad\;\; | \qquad | \\ \;\; HC=NO \end{array} \quad , \quad \begin{array}{l} CN \\ | \\ CH^2.NO^2 \end{array}$$

adducendo le ragioni per cui le ritenevamo come poco probabili.

Ora avendo ripreso lo studio di questa sostanza io mi sono convinto che essa è il dinitroso perossido dell'amide succinica non tanto perchè questa formula è la più semplice espressione dell'azione dell'ammoniaca su un etere

$$\begin{array}{l} COOEt \\ | \\ C=NO \\ | \qquad | \\ C=NO \\ | \\ COOEt \end{array} + NH^3 \quad > \quad \begin{array}{l} CONH^2 \\ | \\ C=NO \\ | \qquad | \\ C=NO \\ | \\ CONH^2 \end{array}$$

Dinitroso-perossido dell'etere succinico — Dinitroso-perossido dell'amide succinica

quando perchè essa soltanto può spiegare le reazioni che in seguito saranno descritte.

Il dinitroso perossido dell'amide succinica non è solubile in ammoniaca anche concentrata, come risulta dal processo stesso della sua preparazione, però se si tratta con ammoniaca concentrata all'ebollizione esso finisce con lo sciogliersi e la sua soluzione per raffreddamento lascia depositare una sostanza in grandi prismi duri e giallognoli. Purificando questi cristalli con ripetute cristallizzazioni dall'acqua, in cui sono pochissimo solubili a freddo,

(1) Gazz. chim. ital., 1902, t. XXXII.

si ottiene una sostanza bianca fusibile a 175° della formula $C^3H^4N^4O^2$ che è analoga per le sue proprietà e per le sue reazioni all'acido amido fulminurico di Ehrenberg.

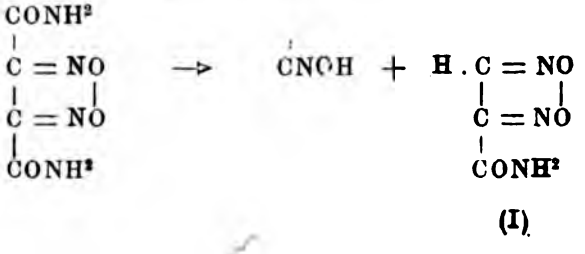
Dopo la separazione del composto $C^3H^4N^4O^2$ le acque madri sono lasciate in un largo cristallizzatore per parecchi giorni: per evaporazione spontanea della soluzione si depone un'altra sostanza cristallizzata da cui, facendone il sale d'argento, cristallizzandolo dall'acqua bollente e poi demolendolo con idrogeno solforato si ha l'acido fulminurico di Liebig.

Le acque madri poi vengono diluite con acqua e portate all'ebollizione. Aggiungendo ora della barite e filtrando a caldo dopo aver eliminato l'eccesso di barite con acido carbonico cristallizza il sale di bario dell'acido β-isofulminurico di Scholvien in lamine madreperlacee che può purificarsi ripetendo parecchie volte la cristallizzazione dall'acqua, in cui è molto solubile a caldo pochissimo a freddo. Trattando la soluzione calda di questo sale di bario con nitrato mercuroso si ha il sale mercuroso che demolito con idrogeno solforato dà l'acido β-isofulminurico fondente a 195°.

Interessante è la relazione che passa fra la sostanza $C^3N^4H^4O^2$ e l'acido β-isolfuminurico. Facendo agire la barite sulla soluzione calda del $C^3N^4H^4O^2$ si ha all'ebollizione sviluppo di ammoniaca e formazione del sale di bario dell'acido β-isofulminurico. Quindi questo acido può essere considerato come un prodotto idrolitico della sostanza $C^3H^4N^4O^2$.

$$C^2H^4N^4O^2 + H^2O = NH^3 + C^3H^3N^3O^3$$

Per spiegare ora il meccanismo di formazione delle tre sostanze sopra accennate, poichè da una sostanza a 4 atomi di carbonio si scende a sostanze a 3 atomi di carbonio è necessario ammettere che un atomo di carbonio si stacchi, probabilmente sotto forma di acido cianico. La più semplice formulazione del processo è la seguente:

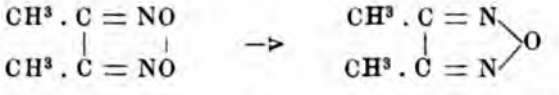


(I)

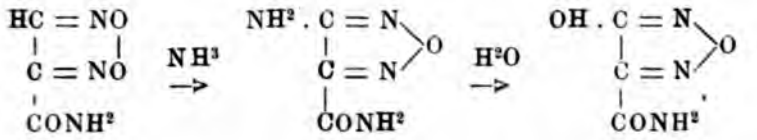
Difficilmente però il tipo (I) di costituzione può ascriversi ad alcuno dei due acidi fulminurici che si formano in questa reazione. Invero il dinitroso perossido dell'amide succinica è molto sensibile ai riducenti e già sospeso in acqua a leggero calore e in breve tempo viene completamente demolito dall'idrogeno solforato con formazione di prodotti, il cui studio è ancora in corso: una sostanza quindi del tipo (I) dovrebbe per la presenza di un H metinico essere ancora più sensibile all'azione dell'idrogeno solforato, mentre tanto l'acido fulminurico di Liebig quanto il β-isofulminurico in tutte le condizioni resistono all'azione di questo gas.

Probabilmente il tipo (I) è un prodotto instabile che per trasposizione intermolecolare dà origine a due isomeri più stabili. Ora, appunto due sono le trasformazioni possibili che si possono ammettere per tale composto contenente l'anello dei gliossim-perossidi.

Facendo agire l'ammoniaca concentrata sul dimetil gliossim-perossido Wolf ha ottenuto il dimetil-furazano



È quindi molto verosimile che nel caso del tipo (I) monosostituito in presenza di ammoniaca, possa aversi la seguente reazione



(II)

$(C^3N^3H^3O^3)$ $(C^3H^4N^4O^2)$ $(C^3H^3N^3O^3)$

D'altra parte per le proprietà note dell'anello gliossim-perossido può anche ammettersi un 2° modo di trasposizione

(III)

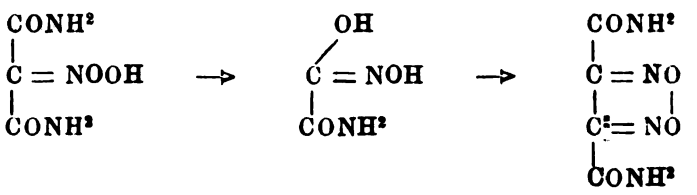
Il tipo (III) rappresenterebbe la costituzione dell'acido fulminurico di Liebig e questa genesi confermerebbe le vedute di Steiner che ha ottenuto il nitro-aceto-nitrile e il trinitro-aceto-nitrile da questo acido; all'acido β-iso-fulminurico di Scholvien spetterebbe il tipo (II) di costituzione contrariamente a quanto afferma il Nef che dà questa costituzione all'acido isolfuminurico di Ehrenberg. Questo acido non compare fra i prodotti della reazione.

Per risolvere però tale questione ho bisogno di completare gli studi sull'argomento che ho in corso.

Resta da ultimo a considerare un'altro fatto. Nell'azione dell'ammoniaca a caldo sul dinitroso perossido dell'amide succinica si forma l'acido fulminurico, mentre si sa che Steiner facendo agire a moderato calore l'ac. solforico concentrato sull'acido fulminurico ottenne un prodotto fondente a 216° che per le ricerche precedenti è stato dimostrato essere appunto il dinitroso perossido dell'amide succinica. Questa sostanza adunque $(CNOH)^4$ per azione dell'ammoniaca dà l'acido fulminurico di Liebig $(CNOH)^3$: l'acido fulminurico per azione dell'acido solforico concentrato ridà origine alla medesima sostanza $(CNOH)^4$.

Per spiegare questo comportamento io debbo ricordare i risultati da me ottenuti col dottor Ferretti [1] nell'azione dell'acido solforico concentrato sulla nitromalonamide, risultati che possono chiarire tali fenomeni e stabilire meglio la parentela fra nitromalonamide e acido fulminurico.

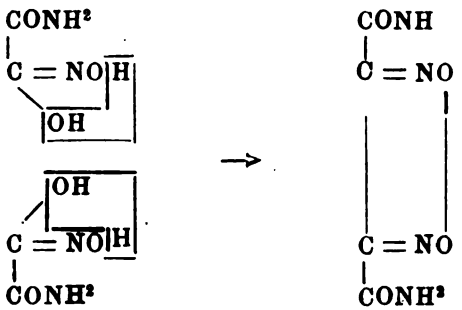
In questa reazione si ottenevano due prodotti, un acido idrossammico e il medesimo composto fondente a 216° ottenuto da Steiner ossia il dinitroso perossido dell'amide succinica



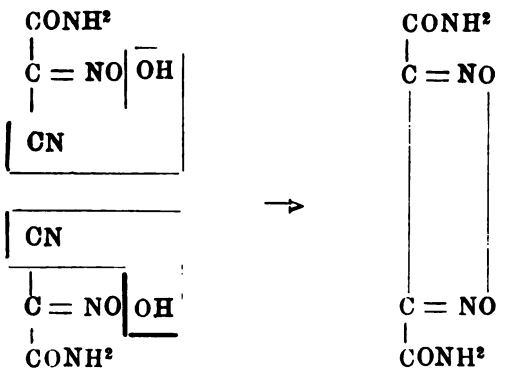
Molto verosimilmente da due molecole d'ac. idrossammico

[1] Gazz. chim.

in presenza d'acido solforico concentrato si eliminano due molecole d'acqua e si forma il dinitroso-perossido.



Analogamente può interpretarsi la formazione dell'anello gliossim-perossido nel caso dell'azione dell'acido solforico concentrato sull'acido fulminurico



Come conclusione di questo mio primo lavoro su questo argomento fo rilevare come l'aver ottenuto le sostanze fulminuriche per azione dell'ammoniaca sul dinitroso-perossido dell'etere succinico rende molto limitate le formole di struttura, che a queste sostanze possono venir assegnate. Finora questi composti erono stati ottenuti per azione degli acidi sui fulminati, ossia per polimerizzazione dell'acido fulminico e si comprende come sulla scorta di questa genesi fossero e siano possibili le più svariate combinazioni atomiche. Ora invece le formole eterocicliche di Ehrenberg in cui il carbonio è legato per mezzo dell'ossigeno non possono più essere mantenute, e per quanto si riferisce ai tre atomi d'azoto uno di que-

sti deve certamente essere sotto forma di amidogene (probabilmente appartenente ad un gruppo amidico, prodotto dall'azione dell'ammoniaca su un carbossietile dell'etere di Cramer) mentre gli altri due atomi o debbono essere sotto forma di anello gliossimperossido o sotto forme derivate da questo anello.

Amide β.iso-fulminurica ($C^3N^4H^4O^2$)

Il dinitroso perossido dell'amide succinica (amide dell'etere azdioxazin-carbonico) è stabile di fronte all'ammoniaca concentrata a freddo. Infatti esso si prepara versando a poco a poco ammoniaca concentrata sul dinitroso-perossido dell'etere succinico raffreddato con acqua corrente agitando continuamente e lasciando poi stare per parecchie ore. Si può lasciare l'amide, che si viene formando anche per 24 ore in presenza dell'eccesso di ammoniaca senza che il rendimento della reazione diminuisca sensibilmente.

Se invece si tratta il dinitroso perossido dell'amide succinica con ammoniaca concentrata in una bevuta (20 gr. di amide con circa 100 cmc. d'ammoniaca) agitando continuamente e scaldando cautamente fino all'ebollizione, dopo una mezz'ora di ebollizione si ha soluzione completa della sostanza in un liquido rosso-chiaro. A questo punto si filtra a caldo e per raffreddamento della soluzione filtrata si depositano cristalli prismatici, splendenti, che dopo trattamento con carbone animale si purificano per cristallizzazione dall'acqua bollente, in cui si sciolgono abbastanza bene a caldo mentre a freddo sono pochissimo solubili.

La sostanza così ottenuta fonde a 175°: analizzata corrisponde alla formola $C^3N^4H^4O^2$.

Gr. 0.3646 di sostanza hanno dato gr. 0,1045 di H^2O e gr. 0.3715 di CO^2.

$$C\ \% = 27{,}78$$
$$H\ \% = 3{,}18$$

Gr. 0,0971 hanno dato cmc. 37,8 di N alla p. di 757 e alla t. di 25°.

$$N\ \% = 43{,}24$$

	Calcolato per $C^3H^4N^4O^2$	Trovato
C	28,12	27,78
H	3,12	3,18
N	43,7	43,24

Il composto $C^3N^4H^4O^2$ ha reazione neutra. Poco solubile nell'acqua è insolubile affatto nei solventi organici. La sua soluzione acquosa non precipita nè con cloruro di Bario, nè con nitrato d'Argento, nè con nitrato mercuroso; con cloruro ferrico non dà alcuna colorazione: lasciata anche ventiquattro ore in contatto con la soluzione ammoniacale di rame non dà alcun precipitato. Bollito cogli alcali sviluppa ammoniaca, invece è stabilissimo di fronte agli acidi minerali e ricristallizza inalterato dall'acido cloridrico concentrato e bollente.

Un composto analogo fu ottenuto dall'Ehrenberg decomponendo il fulminato di mercurio sospeso in etere anidro con una corrente di acido cloridrico secco e agitando poi l'etere con un volume eguale di ammoniaca concentrata. Dopo separazione dell'etere, la soluzione ammoniacale abbandonata all'evaporazione spontanea lascia depositare una sostanza cristallina, che si purifica per cristallizzazione dall'acqua bollente. Questa sostanza di Ehrenberg ha la medesima formola grezza di quella da me ottenuta ossia $C^3N^4H^4O^2$, ha pure reazione neutra, cogli alcali sviluppa ammoniaca, ricristallizza inalterata dall'acido cloridrico bollente, non precipita coi sali metallici. La mia sostanza però fonde a 175° mentre la sostanza di Ehrenberg non fonde scaldata fino a 315°.

Inoltre mentre la sostanza di Ehrenberg dà immediatamente colla soluzione ammoniacale di rame un precipitato bleu chiaro, la mia sostanza non presenta questa reazione.

Ehrenberg chiama la sostanza da lui ottenuta fulminuramide ponendola in questo modo in relazione coll'acido fulminurico

$$C^3H^2N^3O^2 . OH \longrightarrow C^3H^2N^3O^2 . NH^2$$

e la descrive come poco stabile di fronte all'acqua bollente, sicchè per ricristallizzarla consiglia di far prima bollire l'acqua, poi sciogliere la sostanza raffreddando rapidamente. Il Nef, che si è in

seguito occupato del prodotto $C^3N^4H^4O^2$ di Ehrenberg, aggiunge, che facendo bollire questo prodotto per due ore nell'acqua esso si decompone completamente dando luogo alla formazione di acido iso-fulminurico.

La mia sostanza $C^3N^4H^4O^2$ è molto più stabile di fronte all'acqua bollente, ma bollita colla barite, come descriverò in seguito, si trasforma completamente con sviluppo di ammoniaca in β-iso-fulminurato da bario. Essa dunque si trova con ogni probabilità nel medesimo rapporto coll'acido β-iso-fulminurico, con cui l'analoga sostanza di Ehrenberg si trova coll'acido iso-fulminurico.

Acido fulminurico

Nel trattamento del dinitroso perossido dell'amide succinica con ammoniaca concentrata all'ebollizione, dopo aver separato i cristalli dell'amide β-iso-fulminurica ($C^3N^4H^4O^2$) che si depositano per raffreddamento, si lasciano le acque madri per molti giorni all'evaporazione spontanea, con che si vengono depositando a poco a poco altri cristalli. Quando la massa cristallina, che si è formata, visibilmente non accenna più a crescere viene filtrata alla pompa, seccata su mattonella e ricristallizzata dall'acqua bollente previo trattamento con carbone animale.

Per raffreddamento si forma un bianco magma cristallino costituito prevalentemente dal sale ammonico dell'acido fulminurico di Liebig insieme a poca amide β-iso-fulminurica. La purificazione del fulminurato d'ammonio per cristallizzazione dall'acqua riesce malagevole essendo l'amide β-iso-fulminurica pochissimo solubile nell'acqua fredda.

Conviene sciogliere i cristalli in acqua calda e trattare con soluzione ammoniacale di solfato di rame: dopo breve tempo incomincia a formarsi in piccoli cristallini azzurri il caratteristico sale cupro-ammonico dell'acido fulminurico, che filtrato dopo 24 ore, sospeso in acqua e demolito con idrogeno solforato lascia indietro il fulminurato d'ammonio purissimo.

Dalla soluzione di fulminurato ammonico con cloruro di bario si ottiene il fulminurato di bario in grandi poliedri duri, poco

solubili in acqua fredda e dalla soluzione bollente di questo sale di bario trattata con nitrato d'argento, cristallizza in lunghi finissimi filamenti il fulminurato d'argento da cui, dietro trattamento con idrogeno solforato può ottenersi l'acido fulminurico con tutte le proprietà descritte da Liebig.

Il fulminurato d'ammonio è stato analizzato.

Gr. 0,4219 di sostanza hanno dato gr. 0,1719 di H^2O e gr. 0,3805 di CO^2

$$C\ \% = 24,59$$
$$H\ \% = 4,5$$

Gr. 0,1272 di sostanza hanno dato cmc. 43.5 di N alla p. di 764 e alla t. di 28°

$$N\ \% = 38,2$$

	Calcolato per $C^3N^3O^3H^3(NH^3)$	Trovato
C	24,6	24,59
H	4,1	4,5
N	38,3	38,2

Acido β-iso-fulminurico

Dalla soluzione primitiva del dinitroso perossido dell'amide succinica in ammoniaca concentrata e bollente dopo aver separato i cristalli dell'amide β-iso-fulminurica e del fulminurato d'ammonio restano indietro acque madri dense, sciroppose colorate in rosso-bruno. Diluendo queste acque madri con acqua e portandole all'ebollizione con acqua di barite fino a che si ha svolgimento di ammoniaca, dopo trattamento con anidride carbonica, filtrazione e concentrazione conveniente, per raffreddamento cristallizza il sale di bario dell'acido β-iso-fulminurico in laminette sottili e leggere. Questo sale può essere ricristallizzato più volte dall'acqua, in cui è molto solubile a caldo, pochissimo a freddo. La sua soluzione calda viene poi precipitata con nitrato mercuroso: sospendendo nell'acqua questo precipitato e poi demolendolo con idrogeno solforato a caldo si ha per raffreddamento della soluzione l'acido

β-iso fulminirico cristallizzato, fondente a 195°-196 con tutti i caratteri dell'ac. β-iso-fulminurico ottenuto da Scholvien per azione dell'acido solforico sul fulminato sodico.

Le analisi della sostanza anidra concordano colla formola $C^3N^3H^3O^3$

Gr. 0 4454 di sostanza hanno dato gr. 0.1142 di H^2O e gr. 0.4491 di CO^2

$$C\ \% = 27,49$$
$$H\ \% = 2,84$$

Gr. 0,2214 di sostanza hanno dato cmc. 64.9 di N alla p. di 758,3 e alla t. di 27°,5

$$N\ \% = 32,18$$

Gr. 0,1263 di sostanza hanno dato cmc. 37,1 di N alla p. di 756 e alla t. di 28°

$$N\ \% = 32,06$$

	Calcolato per $C^3N^3H^3O^3$	Trovato
C	27,90	27,49
H	2,32	2,84
N	32,55	32,06 , 32,18

Azione della barite sull'amide β.iso-fulminurica.

Se si scioglie nell'acqua la sostanza $C^3N^4H^4O^2$ fondente a 175° precedentemente descritta e si tratta con acqua di barite all'ebollizione per quattro o cinque ore fino a cessazione dello svolgimento di ammoniaca e dopo trattamento con anidride carbonica e filtrazione si concentra la soluzione, cristallizza in lamine madreperlacee il sale di bario dell'acido β.iso-fulminurico. Da questo sale attraverso il sale mercuroso si ottiene l'acido β.iso-fulminurico fondente a 195°.

Con ogni probabilità dunque i prodotti che si formano nell'azione dell'ammoniaca sul dinitroso-perossido dell'amide succinica sono due l'acido fulminurico e l'amide β.iso-fulminurica, l'acido β.iso-fulminurico non essendo che un prodotto idrolitico di quest'ultima sostanza.

Roma, Istituto Chimico.

Nuove ricerche
sul monocloro e sul monoclorotribromopirrolo.

X Nota di G. MAZZARA e A. BORGO.

(*Giunta il 20 novembre 1904*).

Nel 1902 uno di noi, basandosi sulle sue esperienze intorno al comportamento del cloruro di solforile col carbazol e cogli eteri composti degli acidi ossibenzoici, rilevò che questo cloruro aveva un'azione più blanda del cloro libero, ed argui perciò che con esso si potessero sostituire parzialmente gli atomi d'idrogeno del nucleo pirrolico.

I risultati delle esperienze in proposito, resi sinora di pubblica ragione, son venuti mano a mano chiaramente a dimostrare che le sue previsioni non erano infondate, essendosi ottenuti per questa via il dicloro-, il tricloro-, il tetracloro-, e nello stesso tempo, per sostituzione dell'idrogeno imidico, il pentacloropirrolo. Mancava ancora a dimostrare in modo non dubbio l'esistenza del monocloroderivato, e questa dimostrazione viene data ora dalle ricerche che fanno oggetto di questa comunicazione.

All'inizio delle sue ricerche, in una nota preliminare [1], faceva notare che per l'azione di una molecola di cloruro di solforile sopra una di pirrolo si ottiene un liquido giallo, pesante, volatile al vapor d'acqua, insolubile negli alcali e solubile negli acidi diluiti, e che il suo vapore colorava in rosso una scheggia di abete umettata con acido cloridrico, ed in verde l'acido solforico. Anche i risultati analitici, per quanto approssimativi, non mettevano in dubbio la natura del monocloroderivato, che aveva dato il 32,22 % di cloro invece del 34,90 come è richiesto dalla teoria. Però non presentando questo composto dei caratteri fisici ben definiti, e potendosi in certo qual modo anche considerare come una mescolanza quasi equimolecolare di pirrolo e di dicloropirrolo, egli tentò di trasformarlo in un composto stabile tetraalogenato, cioè a dire nel monoclorotribromopirrolo. Ma anche questo com-

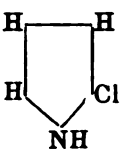
[1] G. Mazzara, Sull'azione del cloruro di solforile sul pirrolo, nota I, Gazz. chim. ital., XXXII, 510.

posto, per essere alterabile alla luce e al calore, e per fondere con decomposizione, non presentava dei caratteri sufficienti per potere giudicare della sua purezza e per conseguenza della natura del prodotto che l'aveva originato.

Lo studio dei composti N-metilici dei derivati tetraalogenati misti, che abbiamo esposto nelle precedenti note, ci hanno fatto conoscere che essi sono molto più stabili dei derivati da cui provengono, restando inalterati alla luce, e fondendo senza decomposizione in liquidi quasi incolori. Di fronte a questi precedenti si presentava ovvia la preparazione del metilmonoclorotribromopirrolo, che avrebbe tolto ogni dubbio sulla natura e sulla costituzione del monocloropirrolo.

PARTE SPERIMENTALE.

Monocloropirrolo



Per la preparazione e purificazione di questo composto noi abbiamo seguito esattamente le norme descritte nella precedente nota [1] a proposito del dicloropirrolo, impiegando però per 10 gr. di pirrolo gr. 25 di cloruro di solforile, quantità corrispondente a una molecola e un quarto. Anche qui dobbiamo far notare che in qualche preparazione, coi rapporti sopradescritti, resta del pirrolo inalterato. Ciò era stato già rilevato tre anni or sono da uno di noi [2], che lo preparava infatti impiegando, per una molecola di pirrolo, due molecole di cloruro acido. Come abbiamo detto altrove la causa di queste diversità di risultati ci è ignota, perchè ci siamo studiati di metterci sempre nelle stesse condizioni, operando a 0°, con etere perfettamente assoluto, e con pirrolo e cloruro di solforile distillati di recente. Forse l'incostanza di questi

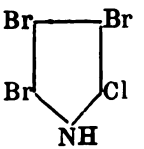
[1] G. Mazzara e A. Borgo, Nuove ricerche intorno al dicloro e diclorodibromopirrolo, nota IX, Gazz. chim. ital., II, 1904.

[2] G. Mazzara, Azione del cloruro di solforile e del bromo sul pirrolo, nota III, Gazz. chim. ital., XXXII, II, 313-319.

sultati si deve attribuire al modo e alla durata dello sgocciolamento del cloruro acido, oppure alle condizioni atmosferiche, avendo osservato che le preparazioni fatte consecutivamente danno gli stessi risultati, mentre ciò non si verifica facendole ad intervalli abbastanza lunghi.

Le proprietà del monocloropirrolo sono state già descritte nella nota preliminare; aggiungiamo qui che questo prodotto è dotato di un odore di mandorle amare ancora più penetrante di quello del dicloropirrolo. Non abbiamo creduto opportuno di rifarne l'analisi potendo dedurre con più sicurezza la sua composizione trasformandolo nel composto N-metilmonoclorotribromopirrolo.

Monoclorotribromopirrolo



La preparazione del monoclorotribromopirrolo è stata fatta due anni or sono da uno di noi (1) nell'intento di confermare il monocloropirrolo. Noi ora l'abbiamo lievemente modificata attenendoci esattamente alle prescrizioni date a proposito della preparazione del diclorodibromopirrolo, e ciò perchè anche in questo caso si operava con una soluzione eterea umida, e perchè nelle precedenti esperienze si era osservato che conducendo il bromo nella soluzione alcoolica mediante una corrente di anidride carbonica si evita in gran parte la resinificazione del prodotto. La quantità di bromo impiegata in questa preparazione è stata di gr. 45 per gr. 10 di pirrolo.

Bisogna qui notare che per purificare il monoclorotribromopirrolo occorre ripetere parecchie volte il trattamento con potassa e che il suo rendimento, come è stato menzionato da uno di noi, bromurando la soluzione eterea del monocloropirrolo, (2) è inferiore a quello del biclorobibromoderivato.

(1) G. Mazzara, Azione del cloruro di solforile e del bromo sul pirrolo, nota III, Gazz. chim. ital., XXXII, 313-319.

(2) G. Mazzara, III nota citata.

Questo prodotto, come è stato descritto da uno di noi, si para dalle soluzioni di etere di petrolio bollente in grossi pri che presentano la colorazione rosea dei sali cobaltosi, e che r molliscono e fondono con forte decomposizione tra i 90° e i 1

I risultati analitici, e quelli della determinazione del peso lecolare col metodo crioscopico sono i seguenti.

Gr. 0,6529 di sostanza diedero gr. 1,3661 di AgCl + AgBr.

Questo miscuglio, calcolato come risultante da una molec di AgCl per tre di AgBr, ci darebbe su 100 parti:

Cloro . . . . . = 10,49
Bromo . . . . . = 70,97

La teoria per la formola C_4ClBr_3NH, richiede su 100 par

Cloro . . . . . = 10,46
Bromo . . . . . = 70,90

Gr. 1,3360 di miscuglio, scaldati in corrente di cloro, perdetter gr. 0,2505 vale a dire su cento parti:

Perdita . . . . . = 18,75

La teoria, per la trasformazione di tre molecole di bromur d'argento in cloruro, richiederebbe su 100 parti:

Perdita . . . . . = 18,86

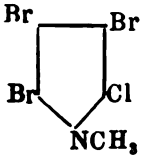
Determinazione del peso molecolare

$C_4ClBr_3NH = 338,5$

Solvente benzolo (cost. = 50)

	Concentrazione	Abbass. term.	Peso molecolare
I.	0,969	0°,150	323
II.	1,642	0°,265	310
III.	2,359	0°,380	310
IV.	4,145	0°,630	329
V.	4,354	0°,655	332

Metilmonoclorotribromopirrolo



Il metilmonoclorotribromopirrolo è stato preparato sciogliendo gr. 10 di monoclorotribromopirrolo in gr. 50 di alcool metilico, ed aggiungendo gr. 2,5 di potassa sciolta in alcool metilico, e gr. 6 di ioduro di metile. Si agevola la reazione riscaldando il tutto a bagno-maria per qualche tempo. L'etere metilico del monoclorotribromopirrolo, dopo essere stato separato per filtrazione dal liquido alcoolico alcalino, venne purificato cristallizzandolo un paio di volte dall'alcool commerciale.

Si ottenne così sotto forma di lunghissimi aghi splendenti e leggermente colorati in grigio-perla.

Quest'etere metilico fonde a 138°, punto di fusione che sta fra quello del diclorodibromo- e quello del tetrabromopirrolo, come meglio si vede dal seguente specchietto che trascriviamo completo assieme a quello dei derivati alogenati del pirrolo.

Derivati alogenati misti del pirrolo.

	p. f.	
Tetracloropirrolo	110°	Ciamician e Silber
Monoclorotribromopirrolo . .	96°-100°	Mazzara
Diclorodibromopirrolo	109°-113° (1)	Mazzara
Tricloromonobromopirrolo .	115°	Mazzara
Tetrabromopirrolo	120°	Hepp.

(1) Tutti questi composti fondono decomponendosi.

Derivati alogenati misti del N-metilpirrolo (1).

	p. e.	
N-metiltetracloropirrolo. . .	119°	Mazzara e Borg
N-metiltricloromonobromopirrolo.	120°	Mazzara
N - metildiclorodibromopirrolo	126°	Mazzara e Borg
N-metilmonoclorotribromopirrolo.	138°	Mazzara e Borg
N-metiltetrabromopirrolo. .	154°	De Varda

Il metilmonoclorotribromopirrolo all'analisi ha, dato i se risultati:

I. Gr. 0,5470 di sostanza diedero gr. 1,1134 di AgCl +

II. Gr. 0,5158 di sostanza diedero gr. 1,0364 di AgCl +

Considerando il miscuglio come formato da una molec cloruro d'argento per tre di bromuro si ha su 100 parti:

	I.	II.
Cloro =	10,21	10,08
Bromo =	69,03	68,14

La teoria per la formola $C_4ClBr_3NCH_3$ richiederebbe su 100

Cloro . . . . . = 10,07
Bromo . . . . . = 68,08

Grammi 1,0204 di miscuglio, riscaldati in corrente di perdettero gr. 0,1933 vale a dire su 100 parti:

(1) Questi composti per quanto non siano rigorosamente parlando veri e li abbiamo spesse volte considerati come tali per le analogie che presentano alchilici non ossigenati.

Perdita . . . . . = 18,94

La teoria per la trasformazione di tre molecole di bromuro d'argento in cloruro richiede su 100 parti:

Perdita . . . . . = 18,86

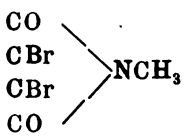
Al pari degli eteri metilici del tricloromonobromo- e bicloro-bibromopirrolo il metilmonoclorotribromopirrolo si distingue dal suo corrispondente monoclorotribromocomposto per essere stabilissimo alla luce e per fondere senza veruna decomposizione. Anche in questo caso abbiamo esaminate con cura le porzioni di etere che si depositano dalle acque madri ed abbiamo trovato che esse erano identiche al prodotto principale; il che dimostra che tanto il monocloro- quanto il monoclorotribromopirrolo, che avevamo sottoposto all'eterificazione, erano perfettamente puri.

Questo prodotto, per la sua purezza e per le proprietà che nettamente lo caratterizzano, è stato sottoposto all'ossidazione per stabilire la costituzione del monocloro-, e per conseguenza del monoclorotribromopirrolo.

Ossidazione con acido nitrico del N-metilmonoclorotribromopirrolo.

Questo composto, ossidato col metodo descritto nella precedente comunicazione, diede una sostanza che, cristallizzata un paio di volte dall'acqua alcoolica, si separò in laminette fusibili a 121°.

Questo punto di fusione e le altre proprietà coincidono con quelle della metilimidedibromomaleica.



La formazione della metilimidebibromomaleica ci porta ad ammettere che l'atomo di cloro nel monocloropirrolo e nei composti monoclorotribromo- ed N-metilmonoclorotribromopirrolo che ne derivano, si trovi in uno dei posti $\alpha\alpha$ del pirrolo, come è stato stabilito nella sopradescritta formola.

Noi abbiamo voluto ricorrere al prodotto di ossidazione sola-

mente per confermare la formola costituzionale del monocloropirrolo che del resto veniva data da quelle costituzionali del dicloro- del diclorodibromo- e del N-metildiclorodibromopirrolo, nei quali composti avevamo ammesso due atomi di cloro nei posti $\alpha\alpha$ della molecola del pirrolo.

Da questa e dalle precedenti comunicazioni si rileva che l'azione blanda del cloruro di solforile sul pirrolo ci ha portato alla scoperta dei tre primi termini di clorurazione del pirrolo, monocloro-, dicloro-, tricloropirrolo, fornendoci nello stesso tempo un processo assai facile e pratico per preparare gli altri due termini superiori, cioè il tetracloropirrolo- ottenuto con rendimento inferiore alla teoria facendo agire il cloro sulla soluzione alcoolica del pirrolo- ed il pentacloropirrolo preparato da Anschütz e Schroeter trattando con pentacloruro di fosforo l'imide dicloromaleica [1].

Quello che è rilevante si è che la preparazione dei predetti derivati alogenati avviene quasi quantitativamente e perciò senza formazione di sostanze resinose, se si operi a 0°, e si impieghi etere perfettamente assoluto ed un leggiero eccesso di cloruro di solforile, il quale eccesso basta che ascenda a gr. 5 per ogni 10 gr. di pirrolo impiegato. In generale possiamo affermare, dopo numerosi tentativi, che per avere un composto alogenato pirrolico per ogni atomo di cloro che entra nella molecola del pirrolo bisogna mettere a reagire una molecola di cloruro acido coll'aggiunta di gr. 5 per ogni gr. 10 di pirrolo.

Però come è stato sopra detto, per cause ancora non bene definite in alcune preparazioni questi rapporti non danno risultati concordanti, divenendo insufficiente l'eccesso di cloruro di solforile.

La scoperta del monocloro-, dicloro- e tricloropirrolo ci ha condotti a quella dei tre derivati alogenati misti, cioè a dire al monoclorotribromo- al diclorodibromo, ed al tricloromonobromopirrolo. Questi derivati misti ed i loro prodotti metilati e il metiltetracloropirrolo ossidati, ci hanno fornito, completando la serie dei derivati alogenici dell'imide e della metilimidemaleica, quattro nuovi

[1] R. Anschütz e G. Schroeter, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleïnimid. Lieb. Ann., 295, pag. 82.

composti, cioè a dire l'imide monoclorobromomaleica, e le metilimidi monocloro, dicloro-, e clorobromomaleica. Non ci siamo dati cura di preparare e descrivere l'imide maleica per ossidazione del monocloro- e del dicloropirrolo essendo stati già prevenuti dal lavoro di Plancher e Cattadori [1].

Questi risultati, che vengono a completare un capitolo importante della chimica del pirrolo, sono stati ottenuti in un lasso di tempo relativamente breve, tenendo conto della deficienza di mezzi di un piccolo laboratorio e delle molteplici e varie difficoltà dovute alla natura instabile di parecchi dei nuovi composti descritti.

Parma, Istituto di Chimica Generale, 11 novembre 1904.

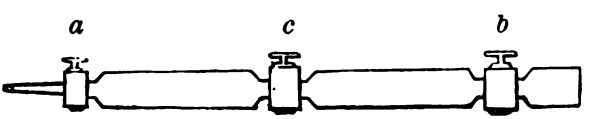
Esperienze di lezione.

Nota di ROBERTO SALVADORI.

(*Giunta il 18 novembre 1904*).

L'esperienza semplice che qui riferisco io la trovo assai adatta per dimostrare in lezione che la « combinazione » è la somma integrale di due o più sostanze; e contemporaneamente dimostrare la legge della conservazione del peso, e la legge delle combinazioni allo stato gassoso.

L'apparecchio è un tubo di vetro, come si vede dalla figura, chiuso da due rubinetti *a b* è diviso esattamente per metà da un rubinetto *c*. I fori dei rubinetti devono essere più larghi che è possibile. Il tratto *a c* si riempie con ammoniaca, il tratto *c b* di acido cloridrico gassoso. Il riempimento si fa assai facilmente riempiendo prima tutto di ammoniaca per es, per la parte *a*, chiu-



dendo poi successivamente i rubinetti *b c* ed *a*. Poi si introduce per *b* un cannellino di vetro e soffiandovi dentro si pulisce del-

(1) Plancher e Cattadori, R. Acc. dei Lincei, 13, 1, 9, 489.

l'ammoniaca che vi resta, e con lo stesso cannellino si riempie la parte *b c* di acido cloridrico, sviluppandolo da un Kipp, con cloruro ammonico e acido solforico.

Il tubo si porta così in lezione avendo cura che i gas dentro siano un po' sotto pressione.

Si apre in iscuola il rubinetto *a* tenendo la punta del tubo sotto il mercurio e si fa vedere che realmente quella parte del tubo è ripiena di un gas che fa diventare bleù la cartolina reattiva; del gas essendo sotto pressione ne uscirà un poco. E così facendo per la parte *b* si fa vedere che l'altra parte del tubo è pure ripiena di un gas che fa diventare rossa la cartolina reattiva bleù. Allora si fa la comunicazione per le due metà del tubo girando il rubinetto *c*, si vedono formarsi dei fumi bianchi intensi, che poi spariscono, e sulle pareti del tubo si deposita un leggero velo bianco cristallino.

Che realmente sia avvenuta la *somma integrale* dei due gas, lo si dimostra poichè aprendo il rubinetto *a* per ès. sotto il mercurio, esso si precipita dentro il tubo con violenza riempiendolo completamente.

Per dimostrare la legge della conservazione del peso, dopochè si è fatto vedere che le due parti del tubo sono realmente piene di gas diversi fra loro, si sospende il tubo sopra il piatto della bilancia e si fa l'equilibrio. Si apre il rubinetto *c* e si nota che anche dopo la reazione l'equilibrio della bilancia non muta, malgrado che i due gas sembrino essere spariti, poichè aprendo una estremità del tubo sotto il mercurio, esso vi entra come se il tubo fosse vuoto.

Lo stesso tubo può servire per dimostrare la *legge dei volumi* facendo la sintesi dell'acido cloridrico; naturalmente allora deve essere a pareti resistenti; in questo caso si fa vedere che una parte del tubo è piena di gas incoloro ma infiammabile, che l'altra parte di egual volume è ripiena di un gas colorato, e che dopo la reazione tutto il tubo è pieno di gas incoloro, che il volume non ha variato ecc.

Firenze, R. Istituto Tecnico Galileo Galilei, Ottobre 1904.

Sulla presenza del bismuto nelle piriti di Agordo.

Nota di A. PIUTTI ed E. STOPPANI.

(Giunta il 4 dicembre 1904).

Tre anni fa, sottoponendo all'analisi il residuo insolubile nell'acido solforico diluito e caldo del cemento di rame, ottenuto dalle piriti cuprifere della Miniera di Agordo, uno di noi, vi riscontrò il bismuto in quantità abbastanza notevole.

Infatti un'analisi completa di tale residuo, eseguita in questo Istituto, dal Dott. Pappadà, confermò la presenza di tale elemento nella proporzione del 11,45 %.

Non essendosi ancora nelle piriti di Agordo, riscontrato il bismuto [1], data la relativa scarsezza di questo elemento ed il suo valore commerciale (L. 25 al kgr.), era prezzo dell'opera di indagarne la provenienza nel residuo analizzato, poichè adoperandosi nella precipitazione del cemento di rame, ritagli di ferro stagnato o ghisa di diverse provenienze poteva nascere il dubbio, che come avveniva per lo stagno, anche il bismuto potesse esservi introdotto casualmente.

Abbiamo perciò voluto studiare da vicino l'argomento seguendo analiticamente le varie fasi con cui dalla pirite si arriva a quel residuo contenente il bismuto ed in questa nota riferiamo con molta brevità, i risultati ottenuti.

Analisi della pirite originale.

Anzitutto sottoponemmo a minuto esame un campione di pirite prelevato colle solite norme da una grande massa di minerale

[1] In Italia, per quanto mi risulta il bismuto non venne finora segnalato che nelle Piriti di Boccheggiano Sei analisi, eseguite nel laboratorio di *Fresenius*, diedero rispettivamente le percentuali di 0,245 — 0,310 — 0,210 — 0,130 — 0,110 — 0,129 di bismuto (V. Rassegna Mineraria. Vol. IV, pag. 132 [1897]). Recentemente, secondo una comunicazione tattami dall'Ing. E. Mattirolo, del R. Corpo delle miniere, nella stessa località si rinvenne un minerale solforato di bismuto. È noto del resto che la bismutina si accompagna alla pirite e calcopirite in diverse località, come per es. a Diddarhytta ed in altre parti della Svezia (*Miller Mineralogy*, London, 1852. p. 174), nella Contea di Rowan, Carolina del Sud (*E. S. Dana. The sistem of Mineralogy. New York, 1892, p. 28*). Alcuni anni fa, a S. Denis, si estraeva appunto il bismuto da un minerale proveniente dalla Bolivia, risultante da solfuro di bismuto associato coi solfuri di rame e ferro. (R. Jagnaux. Traité de Mineralogie. Paris, 1885.

Hintze però nel suo importante *Handbuch d. Min. I Bd. Leipzig, 1900 pag. 721*, non fa alcun cenno della presenza di bismuto nelle piriti e nelle XXXVII analisi da lui riportate a pag. 768 (loc. cit.) non figura fra i componenti il bismuto.

A. P.

estratto di fresco dalla miniera e vi trovammo traccie non d di bismuto.

La composizione quantitativa di questa pirite non sep dalla ganga, era la seguente:

Solfo	45,55
Ferro	38,10
Rame	1,55
Zinco	2,60
Arsenico	1,17
Selenio	0,90
Piombo	0,45
Bismuto	*traccie*
Antimonio	»
Silice	8,80
Sodio	*traccie*
Potassio	»
Alluminio	»
Calcio	»
	99,12

La pirite precedente sottoposta all'arrostimento forni un dotto che, liscivato con acido solforico diluito, dette nella pr tazione con ritagli di latta e ferro, scevri da bismuto, un *di cementazione* della seguente composizione centesimale:

Rame	74,80	
Stagno (proveniente dalla latta)	3,36	
Ferro	2 96	
Arsenico	1,77	
Bismuto	*0,34*	
Piombo	0,20	
Antimonio	0,14	
Alluminio		
Calcio		
Silice	16,43	(per differenza)
Grafite		
Selenio		
	100,00	

Il *cemento* così ottenuto, ossidato in apposito forno e successivamente trattato con acido solforico diluito e caldo, lasciò un *residuo insolubile* che, ripetutamente lavato con acqua bollente e seccato a 100°, diede nell'analisi i seguenti risultati:

Stagno	22,60	
Ferro	10,46	
Piombo	4,62	
Bismuto	*2,14*	
Antimonio	0,86	
Arsenico	0,21	
Rame	0,17	
Selenio		
Silice		
Alluminio		
Calcio	58,94	(per differenza)
Potassio		
Sodio		
Grafite		
	100,00	

Questo *residuo* debitamente mescolato con carbone e ridotto nel forno in crogiuoli di argilla, fornì il 36,5 % di una lega del colore di stagno, poco ossidabile all'aria, avente la densità di 5,59–5,62 (Dott. Magli) e che presenta all'analisi la seguente composizione centesimale:

Stagno	74,30	
Piombo	14,15	
Bismuto	*7,03*	
Rame	1,65	
Ferro	1,04	
Antimonio	0,65	
Arsenico	0,21	
Selenio		
Silice	0,97	(per differenza)
Grafite		
	100,00	

Come si vede dall'analisi sopra riportata, il bismuto, che nella pirite originale è contenuto solamente in piccola quantità, si concentra nei residui dell'arrostimento e viene poi disciolto dall'acido solforico insieme agli altri metalli, coi quali precipita nel trattamento colla latta o col ferro.

Nella successiva forte ossidazione del cemento di rame così ottenuto (il quale serve alla preparazione del solfato per usi agricoli) il bismuto si trasforma probabilmente in un composto basico, insolubile nell'acido solforico diluito e caldo e raggiunge poscia nella lega, ottenuta colla riduzione mediante il carbone, una percentuale abbastanza notevole (7,03 %) tale da aumentarne discretamente il valore.

Tale lega può essere direttamente (e lo è di fatto in qualche fabbrica tedesca) adoperata onde ottenere per fusione oggetti di vario genere, ma potrebbe servire anche come materia prima per ricavare il bismuto per usi terapeutici, sebbene non ci sia ancora riuscito di trovare un metodo rapido ed economico per raggiungere questo intento

R. Università di Napoli. Istituto di Chimica farmaceutica, novembre 1904.

Sull'etere etilpiperonilico.

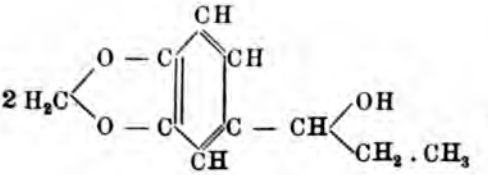
Nota di EFISIO MAMELI.

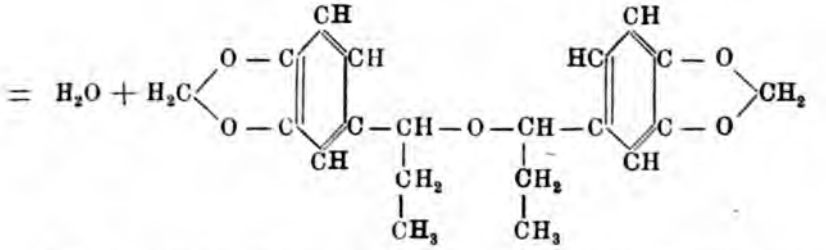
(Giunta il 4 dicembre 1904).

Ho ottenuto quest'etere con lo stesso processo di formazione, che ho descritto per il suo omologo inferiore [1] e cioè per eterificazione spontanea dell'alcool secondario corrispondente.

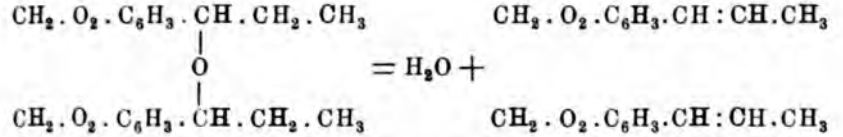
L'alcool etilpiperonilico, che ho già descritto in una memoria precedente insieme ad alcuni suoi derivati [2], come quello metilpiperonilico, abbandonato a sè ancora impuro va lentamente eterificandosi col meccanismo d'azione, di cui parlai descrivendo l'etere metilpiperonilico.

[1] Rend. Accad. Lincei, 1904, *13*, I, 717 — Gazz. chim. ital., 1904, *34*, II, 170.
[2] Rend. Accad. Lincei, 1904, *13*, II, 315 — Gazz. chim. ital., 1904, *34*, II.





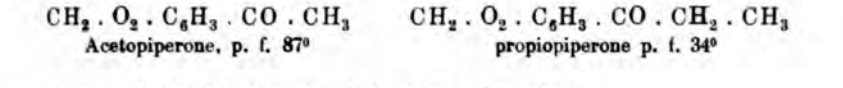
Che si ottenga veramente un corpo a funzione eterea viene dimostrato, oltre che dalla perfetta analogia di formazione che esso presenta con l'etere metilpiperonilico, dall'analogia di comportamento chimico, compresa l'inattività rispetto ai reattivi ordinari dell'ossigeno ossidrilico e carbonilico. Come il suo omologo inferiore, esso, per effetto del calore, si scinde nell'idrocarburo non saturo corrispondente — l'isosafrolo — e acqua.



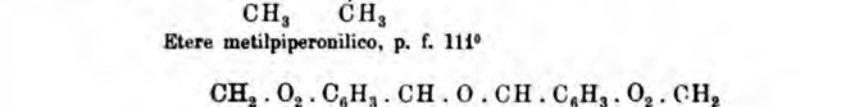
Noterò che il punto di fusione dell'etere etilpiperonilico è più basso di quello del suo omologo inferiore. Questo fatto non è nuovo nel gruppo dei derivati del piperonal e ricorderò che esso si riscontra anche confrontando l'acetopiperone con il propiopiperone.

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CO . CH_3$ — Acetopiperone, p. f. 87°

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CO . CH_2 . CH_3$ — propiopiperone p. f. 34°



Etere metilpiperonilico, p. f. 111°



Etere etilpiperonilico, p. f. 88°

PARTE SPERIMENTALE.

L'alcool etilpiperonilico, ottenuto decomponendo con acqua e acido acetico il prodotto della reazione tra piperonal e ioduro di magnesio-etile [1] viene purificato, dopo separazione dallo strato acquoso, in soluzione eterea, come si ottiene, sbattendolo a lungo con soluzione acquosa di bicarbonato sodico per allontanare l'eccesso di acido usato per la decomposizione del composto organomagnesiaco, poi con soluzione concentrata di bisolfito sodico, che asporta il piperonal rimasto inalterato, indi nuovamente con bicarbonato sodico, per scacciare l'eccesso di anidride solforosa, diseccandolo su cloruro di calcio e scacciando il solvente a b. m. Il residuo oleoso così ottenuto trattiene oltre un poco di etere, anche delle tracce di sali inorganici e abbandonato liberamente a sè va mano a mano divenendo sempre più denso e meno scorrevole, nello stesso tempo che il colorito giallo diventa più intenso. Dopo quindici giorni circa si notano in seno al liquido delle nubecole bianche tenuissime, che vanno crescendo di giorno in giorno e che finiscono per depositarsi al fondo del pallone sotto forma di leggero strato gelatinoso bianco. Questo strato va acquistando aspetto cristallino e dentro lo spazio di un mese finisce per occupare quasi tutta la massa del liquido.

Filtrando alla pompa e lavando con etere si ottiene una massa cristallina leggermente paglierina, omogenea, che purificata per ripetute cristallizzazioni dalla benzina, o meglio dall'alcool si presenta come una sostanza bianca cristallizzata in piccoli prismi, fondenti a 88°.

Oltre che nei due solventi nominati l'etere etilpiperonilico è solubilissimo in etere solforico e in ligroina, dai quali cristallizza in forme dendritiche, in cloroformio, in piridina, da cui l'acqua riprecipita la sostanza inalterata. È poco solubile nell'acido acetico ed è insolubile nell'acqua, negli idrati e nei carbonati alcalini.

La combustione della sostanza seccata nel vuoto, mi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2102 : H_2O gr. 0,1238, CO_2 gr. 0,5393.

[1] L. c.

	Trovato %	Calcolato per $C_{20}H_{22}O_5$
C	69,97	70,14
H	6,58	6,48

Ho determinato il peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione benzenica e ho ottenuto le seguenti cifre:

Solvente	Sostanza	C	Δ	P. M.
Gr. 7,3349	0,0634	0,864	0°,142	298,15
	0,1157	1,577	0°,250	309,09
	0,2432	3,316	0°,500	324,97

Per $C_{20}H_{22}O_5$ si calcola P. M. = 339,60

Il corpo ottenuto non riduce il nitrato d'argento ammoniacale e riduce debolmente il reattivo di Fehling. Con il cloruro di benzoile e con la fenilidrazina non si combina. Con acido solforico concentrato, i cristalli dell'etere etilpiperonilico si colorano in rosso scuro, mentre il liquido assume un'intensa colorazione rosso-sangue, che dopo qualche ora si trasforma in violetto. L'acido nitrico concentrato scioglie l'etere in questione con reazione energica, dando luogo ad abbondanti vapori nitrosi. Trattando con acqua la miscela precipita un nitroderivato, di cui non mi sono occupato per ora.

Riscaldando l'etere anche a pressione ridotta, esso si decompone. Sulle pareti fredde dell'apparecchio si depositano numerose gocce di acqua, mentre distilla un liquido che all'odore si riconosce subito per isosafrolo e che infatti fu identificato come tale, sia per il suo punto di ebollizione a pressione ordinaria — 246-248° — sia per mezzo della formazione del picrato ottenuto dalla mescolanza delle soluzioni alcooliche dei componenti e che fonde 73° (1).

Il meccanismo della decomposizione dell'etere etilpiperonilico per effetto del calore è identico a quello ammesso per il suo omologo inferiore e che ho illustrato quando descrissi questo corpo.

(1) Rend. Accad. Lincei, 1904, *13*, II, 184.

In una prima fase l'etere si scinde nell'alcool e nell'idrocarburo non saturo corrispondenti e cioè alcool etilpiperonilico e isosafrolo:

$$\begin{array}{c} CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH . CH_2 . CH_3 \\ | \\ O \\ | \\ CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH . CH_2 . CH^3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_3 \\ \\ OH \\ | \\ CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH . CH_2 . CH_3 \end{array}$$

Questa scissione era stata già osservata per altri eteri complessi, ma in questo caso la reazione non si arresta a questo punto, perchè l'alcool così formatosi, essendo instabile a temperatura elevata [1], si scinde a sua volta, dando un'altra molecola di idrocarburo e una molecola di acqua:

$$CH_2.O_2\ C_6H_3.CHOH.CH_2.CH_3 = H_2O + CH_2.O_2.C_6H_3.CH : CH.CH_3$$

per cui i prodotti finali della reazione sono isosafrolo e acqua.

Questo processo di decomposizione, già interessante per sè stesso, concorre inoltre a dimostrare la costituzione dell'etere etilpiperonilico.

Cagliari, Istituto chimico dell'Università, novembre 1904.

[1] Rend. Accad. Lincei, 1904, *13*, II, 319 — Gazz. chim. ital., 1904, *34*, II.

Sull'aldeide β-ossinaftoica.

Nota I di M. BETTI e C. M. MUNDICI.

(*Giunta il 20 novembre 1904*).

Il naftolo quantunque contenga il gruppo tipico dei fenoli, pure si differenzia da questi in diverse reazioni, così per es. nella maggior tendenza a reagire coll'ammoniaca e coll'anilina [1], nella facilità colla quale si eterifica [2], nel particolar modo di condensarsi colle aldeidi [3] e in qualche altro caso ancora.

D'altra parte è noto che nel βnaftolo il metino in 1 possiede un carattere del tutto speciale e che il suo idrogeno può facilmente esser sostituito con elementi e con radicali diversi. Alcuni composti formati in tale modo presentano delle analogie con quelli che si ottengono dalla canfora, nella quale si ha pure un atomo di idrogeno dotato di particolari proprietà.

In conclusione, esaminando i composti derivanti da:

Fenolo , *β-Naftolo* , *Canfora*

si riconosce che in certi casi esiste analogia più stretta fra naftolo e canfora che non tra naftolo e fenolo.

Dell'aldeide β-ossinaftoica già era noto il modo di comportarsi in alcune reazioni. Si sapeva così che gli eteri etilico e metilico [4], i derivati acetilico e benzoilico [5], l'ossima [6], agiscono in modo normale. Non è lo stesso per i composti che questa aldeide forma colla fenilidrazina e con alcune amine primarie, pei quali Gattermann e Horlacher [7] e Fosse [6] danno punto di fusione e composizione diverse. Per tali derivati Fosse dice che « le analisi non sembrano condurre alla formula semplice: $HO . C_{10}H_6 . CH = NR$ ».

Le considerazioni sopra accennate e le divergenze nei resultati

(1) V. Merz e W. Weith, Berichte, XIII, 1298. — Graebe, Ber., XIII, 1850.
(2) Graebe, loc. cit.
(3) Claus, Berichte, XIX, 3011.
(4) Rousset, Bull. soc. chim. [3], 17, 311.
(5) A. Helbronner, Bull. soc. chim. [3], 29, 879.
(6) R. Fosse, Bull. soc. chim. [3] 25, 373.
(7) Berichte, XXXII, 285.

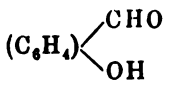
sperimentali ora ricordati ci indussero a studiare *se* e *come* si manifestassero fra:

Aldeide salicilica , *Aldeide β-ossinaftoica*,
Aldeide canforica (ossimetilencanfora),

le relazioni che il naftolo mostra ora col fenolo, ora colla canfora.

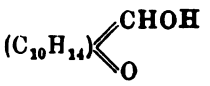
A questo studio ci invogliava anche il fatto che i due termini di confronto (l'aldeide salicilica e l'ossimetilencanfora) appartengono a tipi fra loro spiccatamente distinti, come fu ampiamente dimostrato da Bishop, Claisen e Sinclair [1]:

tipo ossialdeidico



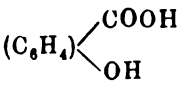
(aldeide salicilica)

tipo ossimetilenico

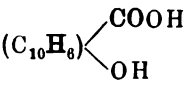


(ossimetilen-canfora)

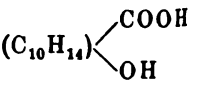
In vero il dubbio che l'aldeide βossinaftoica potesse più ravvicinarsi al secondo di questi tipi trovava appoggio nelle proprietà dei prodotti di ossidazione corrispondenti a dette aldeidi:



(acido salicilico)



(acido β-ossinaftoico)



(acido canfocarbonico).

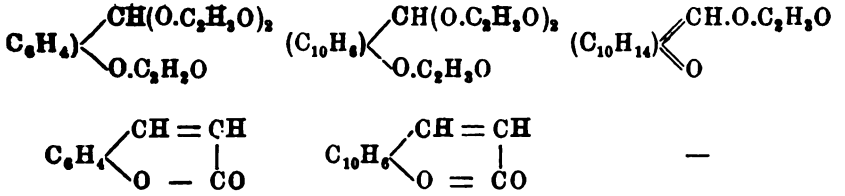
questi ultimi sono ambedue di minore stabilità che non l'acido salicilico e perdono assai più facilmente anidride carbonica.

In pari modo il miscuglio cromico mentre trasforma tanto l'aldeide del naftolo che quella della canfora nei rispettivi orto chinoni, non agisce con risultato analogo sull'aldeide salicilica.

D'altra parte però, colla fusione con potassa caustica, tanto l'aldeide salicilica che quella naftolica formano i rispettivi acidi mentre l'ossimetilencanfora non mostra un corrispondente comportamento.

Anche l'anidride acetica mentre colle due prime aldeidi può formare i derivati tri-acetilici e le rispettive cumarine [2] forma coll'ossimetilencanfora semplicemente un derivato mono-acetilico:

(1) Ann. der Chem., *281*, 328.
(2) Kauffmann, Berichte, XVI 684. — Perkin, Ann. d. Chem., *148*, 205.



Tale la fisonomia dell'interessante composto che abbiamo voluto studiare più a fondo. Possiamo dire fin d'ora che già dai resultati esposti in questa nota risulta come in qualche caso esso non si comporta nè secondo il tipo ossi-aldeidico, nè secondo quello ossimetilenico, ma spiega un modo d'agire del tutto speciale.

Era prima di tutto da mettere in chiaro la causa delle divergenze fra i resultati di Gattermann e Horlacher e quelli di Fosse, relativi ai prodotti di condensazione colla fenilidrazina e colle amine aromatiche. A tale scopo fu preparata l'aldeide con ambedue i metodi seguiti rispettivamente da essi. Potemmo così riconoscere che con entrambi i prodotti si ottengono derivati di proprietà fisiche eguali e di composizione corrispondente al tipo generale comune a molte altre aldeidi:

$$R - CHO + H_2N . R = R . CH = N . R + H_2O$$

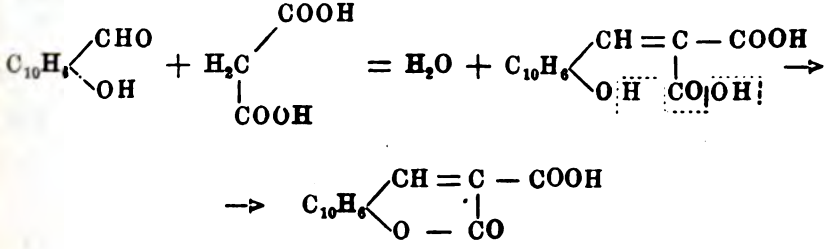
Per le analisi devesi notare che queste sostanze bruciano con estrema difficoltà e, particolarmente per le determinazioni di azoto, se non si opera con speciali precauzioni, si ottengono facilmente valori molto errati.

Per le diversità nei punti di fusione la discordanza sta nel fatto che Fosse spesso fa la determinazione servendosi del *blocco Maquenne*. Ora i resultati che si ottengono con questo metodo non sono sempre confrontabili con quelli avuti usando il solito bagno ad acido solforico; anzi questa particolarità è stata anche recentemente rilevata da altri [1].

Messo in chiaro questo punto controverso abbiamo preso in esame la condensazione dell'aldeide coll'acido malonico. Questa si compie in modo normale corrispondente a quello della maggior parte delle aldeidi; anzi con perfetta corrispondenza coll'aldeide

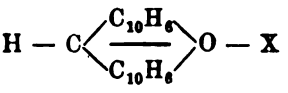
[1] A. Müther e B. Tollens, Berichte, XXXVII, 313.

salicilica [1], anche il derivato naftolico forma un'anidride interna di tipo cumarinico:



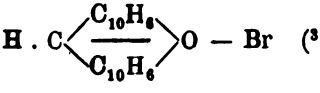
Di maggiore interesse sono i risultati raggiunti facendo agire il gas cloridrico secco sopra l'aldeide sciolta in alcool.

Abbiamo così ottenuto un sale ossonico della serie xantenica del tipo generale:



L'ossimetilencanfora, in condizioni analoghe subisce l'eterificazione dell'ossidrile ossimetilenico (= CH — OR), l'aldeide salicilica forma un composto di color rosso vino, già ottenuto da altri [2], e che non ha affatto i caratteri di un sale ossonico.

Siamo arrivati a mettere in chiaro la natura e la costituzione del sale ossonico sopra ricordato trasformandolo in derivati della stessa serie già descritti, preparati dal bromuro di dinaftoxantidrolo:

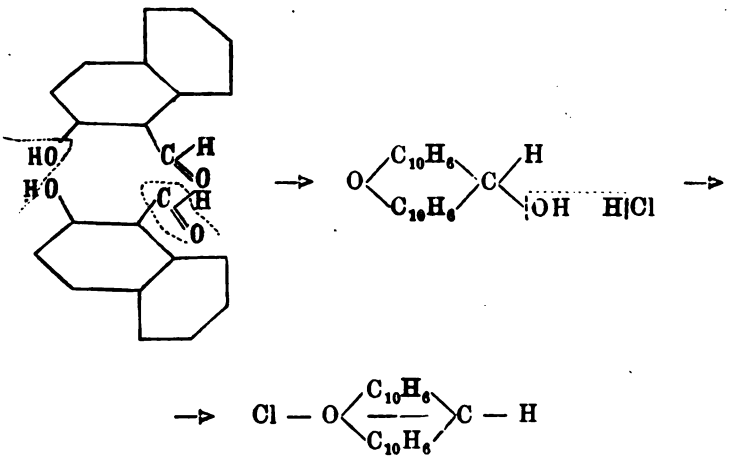


Viene in appoggio alla nostra interpretazione l'analogia che alcune reazioni del sale d'ossonio da noi preparato mostrano con quelle sperimentate da Werner [4] sul sale ossonico da lui ottenuto fa-

(1) Stuart, Journ. Ch. Soc. 1886, 1, 365.
(2) Bishop, Claisen e Sinclair, l. cit.
(3) R. Fosse, Bull. soc. chim. [3], 27, 497.
(4) Ann. der Chem., 322, 310.

cendo agire biossido di manganese ed acido cloridrico sul βcloraldinaftoxantene.

La trasformazione dell'aldeide β-ossinaftoica per mezzo dell'acido cloridrico si può dunque rappresentare collo schema seguente:



La determinazione crioscopica del peso molecolare di questi composti della serie xantenica conduce alla formula semplice sopra riportata.

Preparazione dell'aldeide β-ossinaftoica.

Quest'aldeide venne preparata dal Rousseau (1) e dal Kauffmann (2) applicando la reazione di Reimer e Tiemann al βnaftolo, poi da Gattermann e Horlacher (3) agendo su questo con acido cianidrico, in presenza di cloruro di zinco e di acido cloridrico ed infine dal Fosse (4) modificando le condizioni nelle quali operarono i primi due. L'autore si vale di questa occasione per ampliare e modificare l'interpretazione della costituzione dei prodotti che con detta sintesi Rousseau ottenne dal βnaftolo (5).

(1) Compt. rend., 1882, 94, 133.
(2) Berichte, XV, 804.
(3) Berichte, XXXII, 285.
(4) Bull. soc. chim. [3], 25, 371.
(5) Bull. soc. chim. [3], 27, 496.

Noi seguimmo dapprima il metodo dato dal Fosse, ma per separare l'aldeide dagli altri prodotti della reazione, si preferì alla distillazione nel vuoto, l'estrazione a caldo con eteri di petrolio, dai quali si ebbe subito cristallizzata l'aldeide pura.

Nelle preparazioni successive impiegammo la reazione di Gattermann [1].

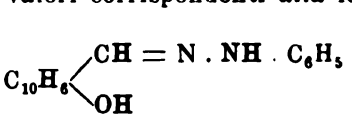
Ad una soluzione di 50 gr. di βnaftolo in 100 gr. di etere anidro si aggiungono 50 gr. di cloruro di zinco fuso di recente e triturato, e il miscuglio si raffredda completamente con acqua e ghiaccio. Dopo ciò vi si introducono 35 cm^3 di acido cianidrico liquido anidro e si comincia a far passare una corrente di gas cloridrico secco. Dopo mezz'ora si cessa di raffreddare, ma si fa continuare la corrente dell'acido cloridrico fino a che il liquido ne sia saturo. Il cloridrato dell'aldimina, che precipita a mano a mano che gorgoglia l'acido cloridrico, si separa poi per filtrazione, si lava con etere anidro e si decompone sospendendolo in acqua e scaldando per circa mezz'ora a bagno maria. Si separa l'aldeide sotto forma di un olio rosso bruno che poi si rapprende in massa cristallina. Per averla pura si fa cristallizzare dall'alcool, dal quale si ottiene in prismi giallognoli, talora in aghi, fondenti a 81-82.

Condensazione colla fenilidrazina e colle amine primarie.

Fenilidrazone. — A gr. 1,7 di aldeide sciolta in circa 150 cm^3 di alcool si aggiunge gr. 1 di fenilidrazina sciolta in poco alcool e si scalda in pochi minuti. Dopo qualche tempo si separa il fenilidrazone in lunghi aghi lucenti di color giallo citrino. Dall'alcool madre, per concentrazione, si può ottenere ancora un po' di prodotto.

È discretamente solubile in alcool a caldo, pochissimo a freddo; alquanto più solubile in acido acetico e in benzene. Cristallizzato alcune volte dall'alcool fonde a 206°.

L'analisi dette valori corrispondenti alla formula:



$$C_{10}H_6 \begin{cases} CH = N . NH . C_6H_5 \\ OH \end{cases}$$

[1] Berichte, XXXI, 1149.

Analisi [1]:

I. Gr. 0,2574 dettero gr. 0,7344 di anidride carbonica e gr. 0,1162 di acqua.

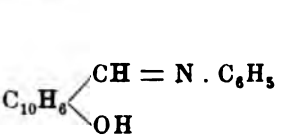
II. Gr. 0,3272 dettero gr. 0,9320 di anidride carbonica e gr. 0,1545 di acqua.

III. Gr. 0,1614 dettero cm³ 14,2 di azoto secco a 16°,8 e 762 mm.

IV. Gr. 0,1321 dettero cm³ 11,4 di azoto secco a 17°,2 e 758 mm.

	Calc. per $C_{17}H_{14}ON_2$	Trovato I	II	III	IV
C %	77,86	77,82	77,69	—	—
H »	5,34	5,02	5,26	—	—
N »	10,68	—	—	10,39	10,13

Bossinaftiliden-anilina. — Aggiungendo 1 gr. di anilina ad 1 gr. di aldeide sciolta a caldo in poco alcool si forma una soluzione intensamente gialla da cui si separa per raffreddamento l'anilide sotto forma di una massa di colore giallo-oro splendente. Cristallizzata dall'alcool fonde a 98-99°. Dall'alcool madre si ottengono ancora porzioni meno pure. È molto solubile in benzene, assai meno in etere.



Analisi [2]:

I. Gr. 0,2725 dettero gr. 0,8237 di anidride carbonica e gr. 0,1259 di acqua.

II. Gr. 0,2361 dettero gr. 0,7152 di anidride carbonica e gr. 0,1104 di acqua.

III. Gr. 0,1841 dettero cc. 8,8 di azoto secco a 16°,6 e 761 mm.

IV. Gr. 0,1981 dettero cc. 9,35 di azoto secco a 16°,6 e 761 mm.

[1] Nelle determinazioni di azoto si ottengono valori giusti, come quelli sopra scritti, bruciando lentissimamente la sostanza ben mescolata con ossido rarnico di grana assai fine e cromato di piombo; operando come di solito possono ottenersi risultati fra loro diversissimi, come accadde anche a noi nelle analisi dapprima fatte (trovato N %, 7,89 — 8,22 — 9,76 — calcolato 10,68).

[2] V. nota precedente. Anche per questo composto le prime analisi dettero risultati anormali (trovato N %, 4,41 — 3,71 — 4,09 — calcolato 5,67).

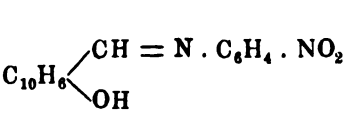
	Calc. per $C_{17}H_{12}ON$	Trovato I	II	III	IV
C %	82,59	82,44	82,61	—	—
H »	5,26	5,13	5,19	—	—
N »	5,67	—	—	5,63	5,57

Gattermann e Horlacher danno per questi due composti rispettivamente: punti di fusione 205° e 99°; Fosse 195° e 87° (b. M.). I punti di fusione che noi abbiamo trovati coincidono con quelli dati dai due primi. Giungemmo a risultati identici sia preparando tali composti coll'aldeide ottenuta col metodo di Fosse, sia con la reazione di Gattermann. La costanza delle proprietà fisiche e della composizione ci fa ritenere che i valori analitici anormali ottenuti da Fosse siano dovuti alla difficoltà colla quale dette sostanze bruciano e non a differenze di costituzione.

Per maggiore conferma di questa conclusione abbiamo voluto preparare anche un'altra anilide la quale è stata pure riconosciuta di composizione corrispondente al tipo generale.

β-ossinaftiliden-p.nitroanilina. A gr. 1,7 di aldeide in soluzione alcoolica si aggiunsero gr. 1,3 di p.nitroanilina sciolta pure in alcool. Dalla miscela lasciata in riposo ben presto si separa una massa cristallina rosso-sangue, che dall'alcool caldo cristallizza per raffreddamento in aghi rosso-cupo con riflessi metallici verdi.

È pochissimo solubile in etere, solubile in benzene e ne cristallizza per raffreddamento in squamette giallo-rosse e per lenta evaporazione in ampie lamelle rosso-rubino. Fonde a 222°.



Analisi:

Gr. 0,1432 dettero cm³ 11,1 di azoto secco a 17°,5 e 765 mm.

	Calc. per $C_{17}H_{12}O_2N_2$	Trovato
N %	9,59	9.17

La fenilidrazide e le anilidi ora descritte, sciolte in alcool, danno con cloruro ferrico una colorazione bruna che per riscal-

damento scompare e ritorna col raffreddamento, analogamente a quanto succede coll'aldeide e col suo derivato tri-acetilico.

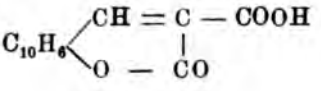
Negli alcali caustici a freddo sono pochissimo solubili: a caldo il composto coll'anilina e quello colla p.nitroanilina si decompongono con grande facilità dando il sale sodico dell'aldeide, il fenilidrazone invece solo dopo lunga ebullizione accenna a leggera decomposizione.

Questa insolubilità negli alcali caustici non si ritrova nelle corrispondenti anilidi e fenilidrazidi delle aldeidi ossi-benzoiche, ma bensì in alcuni composti β-naftolici a differenza dai fenolici. Così anche il fenilazo-β-naftolo si scioglie appena negli alcali caustici, nei quali è invece solubile il fenilazo-p.cresolo. La anomalia di questi e di altri simili derivati ossiazoici fu già da tempo rilevata da molti e formò oggetto di lunghe dispute.

Condensazione coll'acido malonico.

Acido 1-2 naftocumarincarbonico. Una miscela di gr. 1 di aldeide, gr. 1 di acido malonico e gr. 1 di acido acetico fu scaldata a bagno maria per 15-16 ore. Dal liquido, divenuto bruno, si separa col raffreddamento una massa cristallina. Raccolta e lavata con poco alcool fu cristallizzata da questo solvente da cui talora si depone in squamette, altre volte in aghi setacei di color giallo paglierino, fondenti a 223° con decomposizione. Dalla soluzione acetica si separa aldeide β.ossinaftoica.

La soluzione alcoolica, di splendida fluorescenza giallo-azzurra, mostra azione debolmente acida al tornasole:



Analisi [1]:

Gr. 0,1438 dettero gr. 0,3739 di anidride carbonica e gr. 0,0420 di acqua.

[1] Il valore della percentuale del carbonio è un pò alto probabilmente perchè già nella purificazione si ha incipiente decomposizione del carbossile.

	Calc. per $C_{14}H_8O_4$	Trovato
C %	70,00	70,91
H »	3,33	3,25

Azione dell'acido cloridrico secco.

A temperatura media l'acido cloridrico secco è senza azione sull'aldeide sciolta in etere.

Altrimenti si comportano le soluzioni in alcool metilico ed etilico.

Gr. 3,4 di aldeide β.ossinaftoica si sciolsero in circa 50 cc. di alcool metilico (99 %) e nella soluzione giallo-bruna, raffreddata con acqua, si fece passare una corrente di acido cloridrico secco continuando per circa mezz'ora oltre la saturazione completa. La soluzione assume dapprima un colore rosso-bruno indi violaceo e ben presto diviene di un intenso azzurro-d'indaco: nel liquido si separa una massa cristallina d'intenso colore verde-moscone che raccolta si lava accuratamente con etere anidro.

Dall'alcool filtrato e colorato in azzurro, per aggiunta di acqua si separa una sostanza che contiene ancora materia colorante, si scioglie moltissimo in alcool, fonde verso 70° ed emana gradevolissimo odore. Fu sempre ottenuta in quantità troppo esigua per poterne fare lo studio.

Il precipitato cristallino, separato filtrando, fu essiccato e mantenuto qualche giorno nel vuoto in presenza di acido solforico, calce e paraffina. Contiene cloro (1); coll'acqua, anche fredda, si decompone; è poco solubile in etere ed in benzene anidri, solubile in acido acetico con intensissima colorazione bruna.

Riscaldato verso 115° dà luogo alla formazione di goccioline, a 216-18° fonde con decomposizione.

Le trasformazioni che esso subisce nel trattamento cogli alcooli, sia a freddo che a caldo, dettero modo di chiarirne la costituzione (2).

(1) Il cloro vi si trova ancora dopo che è rimasto per parecchi giorni nel vuoto nelle condizioni accennate, e anche dopo prolungato riscaldamento in stufa a 105°. Non si poterono avere valori quantitativi soddisfacenti stante la difficoltà di purificare il composto senza alterarlo.

(2) Facendo passare l'acido cloridrico secco nella soluzione etilica dell'aldeide si separa un composto clorurato cristallizzato in scagliette giallo-brune a riflessi verdi e che all'aria diviene giallo rossastro.

Azione dell'alcool metilico a freddo.

Gr. 1 del prodotto sopradescritto si trattano con circa 40 cc. di alcool metilico e il liquido colorato intensamente in azzurro si lascia a sè per circa un'ora. Si deposita una sostanza cristallina, di colore azzurro-cupo, che raccolta su filtro si lava con alcool metilico.

Sciolta a caldo in alcool metilico cristallizza per raffreddamento in prismetti (o anche in aghi se la concentrazione non è molto forte), che soltanto dopo ripetute purificazioni sono completamente privi di sostanza azzurra. I cristalli leggermente giallognoli, mostrano un forte indice di rifrazione e fondono a 177-78°

L'analisi dà valori corrispondenti alla formula $C_{22}H_{16}O_2$:

Analisi:

Gr. 0,2750 dettero gr. 0,8521 di anidride carbonica e gr. 0,1261 di acqua.

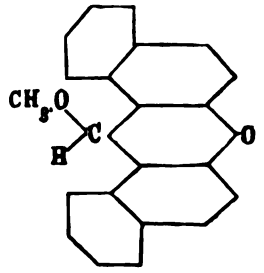
	Calc. per $C_{22}H_{16}O_2$	Trovato
C %	84,61	84,50
H »	5,12	5,09

Riguardo alla costituzione di questo derivato dobbiamo prendere in considerazione che esso si ottiene decomponendo con alcool un composto clorurato intensamente colorato che presenta tutti i caratteri di un sale d'ossonio. Tale modo di formazione fa risaltare l'analogia di questo composto con quelli ottenuti da Werner [1] facendo agire alcool metilico ed etilico sul sale ossonico preparato per ossidazione dell'ossido di β-cloral-dinaftilene con biossido di manganese ed acido cloridrico Werner ritiene tali composti essere degli alcoolati e, generalizzando, estese ed essi la sua teoria sulle combinazioni molecolari interpretate col sussidio delle valenze laterali [2].

Secondo questo modo di vedere il prodotto dell'azione dell'acido cloridrico anidro sull'aldeide sciolta in alcool metilico sarebbe un

[1] Ann. d. Chem., 322, 310.
[2] Ann. d. Chem., 322, 261.

cloridrato di dinaftoxantidrolo e il composto ora analizzato sarebbe l'etere metilico della struttura seguente:



Esso nascerebbe dal sale ossonico per sostituzione dell'ossialchile all'alogeno, in seguito ad una trasposizione molecolare colla quale si passa dalla forma ossonica alla pseudo:

$$H.C\left\langle\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\right\rangle O - \begin{matrix}X\\HOR\end{matrix} \rightarrow \left[H.C\left\langle\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\right\rangle O.OR\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}H\\RO\end{matrix}\Big\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\right\rangle O$$

Le prove seguenti vengono pienamente in appoggio a questa interpretazione:

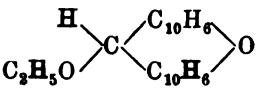
Azione dell'alcool etilico a freddo.

Fu sperimentata per riconoscere se conducesse ad un composto simile a quello ora descritto, ma contenente il residuo ossietilico.

A gr. 1 del prodotto primitivo si aggiungono circa 45 cc. di alcool etilico e, analogamente a quanto accadeva nel caso precedente, si ottiene un liquido di intenso colore azzurro ed una sostanza biancastra. Lavata con alcool ed essiccata su mattone fonde a 147° in un liquido torbido che si fa trasparente solo verso 180°. Dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool etilico bollente si ottiene in prismi aghiformi, setacei, incolori ma che all'aria si arrossano leggermente.

Dal liquido alcoolico azzurro, fortemente concentrato per distillazione, si ricava in piccola quantità una sostanza fondente a 202°, che si forma in quantità prevalente facendo agire l'alcool *a caldo*. Nel distillato si riconosce la presenza di aldeide acetica la cui formazione sta appunto in rapporto con quella di tale composto fondente a 202°.

Il derivato puro fondente a 149° dà all'analisi valori corrispondenti a quelli calcolati per l'etere etilico del dinafto-xantidrolo:



Analisi:

I. Gr. 0,2402 dettero gr. 0,7471 di anidride carbonica e gr. 1134 di acqua.

II. Gr. 0,2836 dettero gr. 0,8811 di anidride carbonica e gr. 1342 di acqua.

	Calc. per $C_{23}H_{18}O_2$	Trovato I	Trovato II
C %	84,66	84,83	84,74
H »	5,52	5,24	5,25

Dell'etere etilico ora analizzato fu determinato il:

Peso molecolare crioscopicamente con soluzione in benzene, il qual solvente la sostanza è estremamente solubile:

Sostanza = gr. 0,2220 Abbassamento osservato = 0°,19

Solvente = » 20,2 Costante = 50

	Calc. per $C_{23}H_{18}O_2$	Trovato
Peso molecolare	326	289

A questi derivati xantenici si deve dunque assegnare la formula semplice finora adottata [1].

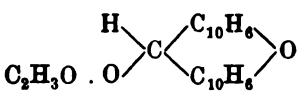
[1] Determinando il peso molecolare pure in soluzione benzenica, ma ebullioscopicamente, non si ha un risultato concordante con quello ora riportato, perchè il composto si decompone.

L'acido solforico concentrato scioglie l'etere etilico del dinaftoxantidrolo formando un liquido di splendida fluorescenza giallo-verde.

Trattando con gas cloridrico secco il derivato sciolto in alcool metilico od etilico si ottiene un sale ossonico in scagliette giallo-rosse a riflessi verdastri, che fondono a 208-10° con decomposizione. Da soluzione in benzene si ha una polvere rosso-scarlatto che fu anche analizzata. Questi sali all'aria si decompongono e con alcool etilico a freddo danno di nuovo la sostanza primitiva fondente a 149°.

Picrato. — Mescolando soluzioni benzeniche di questa e di acido picrico si ottiene un picrato di color rosso vivo che lavato ed essiccato fonde a 241°.

Derivato acetilico. — Per azione dell'anidride acetica sul nostro derivato etilico si dovrebbe arrivare ad un derivato della struttura seguente:



Ora il composto corrispondente a questa configurazione è già stato preparato per altra via e se ne conoscono le proprietà [1].

Gr. 1 di dinaftoxantidrolo etilico vengono scaldati a ricadere con 6 cc. di anidride acetica per un'ora. La soluzione dapprima giallo-bruna e leggermente fluorescente si fa a poco a poco più chiara; si lascia raffreddare e vi si aggiunge alquanta acqua. S separa un olio che dopo pochi giorni si rapprende in una mass solida. Cristallizzata dall'alcool e poi dal benzene si ottiene in agh setacei gialli fondenti a 193-94°.

Analisi:

Gr. 0,2417 dettero gr. 0,7227 di anidride carbonica e gr. 0,101 di acqua.

	Calc. per $C_{23}H_{16}O_3$	Trovato
C %	81,17	81,55
H »	4,70	4,64

[1] Fosse, Bull. Soc. chim. [3], 27, 506.

Tanto l'analisi che le proprietà corrispondono alla formula che abbiamo data ed ai caratteri del composto già stato descritto.

Trasformazione nel derivato metilico. — Il derivato etilico fondente a 149° fatto cristallizzare dall'alcool metilico subisce una sostituzione del radicale alcoolico e si trasforma nell'etere metilico fondente a 178° che prima abbiamo descritto.

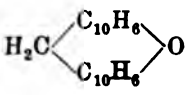
È da notarsi che trattando questo con alcool etilico non abbiamo potuto analogamente ottenere la trasformazione inversa.

Azione dell'alcool etilico a caldo.

Questa prova ci ha fornito un'ultima inoppugnabile conferma per la costituzione da noi adottata dei composti sopra descritti e per la natura del sale ossonico che in primo luogo si forma.

Gr. 1 di sale ossonico si aggiungono a poco a poco a circa 50 cc. di alcool bollente. Il liquido si colora subito in bruno poi in azzurro cupo, mentre va separandosi una massa di cristalli aghiformi incolori. Dopo aggiunto tutto il sale si fa bollire per circa mezz'ora e indi si lascia raffreddare. La polvere cristallina grigia si raccoglie su filtro, si lava con alcool e si asciuga: si ottengono così gr. 0,8 di prodotto greggio. Cristallizzato ripetutamente dal benzene si ha in splendidi aghi incolori o anche in prismi massicci, fondenti a 203-204°,

All'analisi dà valori corrispondenti a quelli calcolati per il dinafto-xantene:



Analisi:

Gr. 0,2469 dettero gr. 0,8098 di anidride carbonica e gr. 0,1082 di acqua.

	Calc. per $C_{21}H_{14}O$	Trovato
C %	89,36	89,45
H »	4,96	4,86

La formazione di questo composto si può interpretare secondo lo schema:

$$HC\left\langle\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \hline C_{10}H_6\end{matrix}\right\rangle O - Cl + HO\,.\,CH_2\,.\,CH_3 =$$

$$= H_2C\left\langle\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}\right\rangle O + HCl + OHC\,.\,CH_3$$

Essa avverrebbe in modo perfettamente analogo a quello col quale, secondo Fosse [1], il bromuro di dinaftoxantidrolo, decomponendosi per azione dell'alcool, forma appunto il dinafto-xantene, un composto di proprietà esattamente corrispondente al nostro.

L'alcool intensamente colorato in azzurro, dal quale cristallizzò il composto, fu concentrato fino a piccolo volume e nel distillato fu di fatti riscontrata la presenza di notevole quantità di aldeide acetica, riconosciuta sia all'odore che col reattivo di Schiff.

Agendo con alcool *a caldo* sul sale d'ossonio si forma dunque esclusivamente e con rendimento quasi teorico il dinafto-xantene. Abbiamo visto che anche per azione dell'alcool *a freddo* si ha tenue quantità di questo composto, ma che la trasformazione procede prevalentemente nell'altro modo.

Picrato. — Soluzioni benzeniche miste del derivato precedentemente descritto e di acido picrico depongono un picrato in laminette giallo-rosse fondenti a 188°, che presentano tutti i caratteri del picrato di dinafto-xantene.

Altri esperimenti relativi all'aldeide β-ossinaftoica sono in corso di studio e su questi riferiremo in altra nota.

Firenze, R. Istituto di studii superiori, novembre 1904.

(1) Bull. soc. chim. [3], 27, 515.

Osservazioni sul numero di iodio degli olii.

Nota di RAFFAELLO PAJETTA.

(*Estratto dalla dissertazione di laurea in chimica e farmacia*).

(*Giunta il 6 dicembre 1904*).

Il numero di Hübl, applicato all'analisi degli olii grassi del commercio, è soggetto a notevoli oscillazioni, che talvolta impediscono di distinguere un olio genuino da un olio convenientemente adulterato. La provenienza, il metodo di preparazione, l'età di un olio, sono altrettanti fattori occasionali e tutt'ora poco noti, capaci di modificare entro limiti abbastanza ampii il numero di iodio.

Pertanto, il concetto informativo dei miei tentativi di ricerca è stato specialmente quello di studiare l'influenza dei prodotti di scissione dovuti all'invecchiamento, e di rendere in alcuni casi il numero di Hübl da essi indipendente.

Partendo da due campioni di olio d'oliva genuini, di cui uno fresco e l'altro vecchissimo, della medesima qualità e provenienza; e da due campioni di olio di fegato di merluzzo genuini, di cui uno fresco ed uno vecchio, di diversa provenienza ho operato nel seguente modo. In un imbuto a chiavetta ho successivamente trattato gr. 10 di ciascun campione con 50 cm^3 di alcool etilico puro al 98 %, agitando, salvo brevi interruzioni, per un'ora, in modo da formare una emulsione persistente e abbandonando poi il tutto al riposo per 12 ore, alla temperatura di 17° C. Raccolto lo strato d'olio, ho filtrato rapidamente l'alcool soprastante e lo ho conservato in boccetta a perfetta tenuta, fuori dell'azione della luce. L'olio, versato nuovamente nell'imbuto a chiavetta, fu sottoposto per altre due volte al medesimo trattamento di prima, adoperando però ogni volta soltanto 20 cm^3 di alcool, scuotendo per pochi minuti e limitando il riposo a due ore. Raccolto quindi l'olio in una piccola capsula, lo ho riscaldato a b. m. per 10 minuti, agitando vivamente, allo scopo di eliminarne ogni traccia d'alcool; e al medesimo riscaldamento ho assoggettato pure l'olio primitivo, per mettersi nelle stesse condizioni d'esperienza. In tal modo, per ogni campione da cui sono partito, ho ricavato una porzione d'*olio*

tal quale, una porzione d'*olio lavato e neutro* e un *alcool di lav*
Su tutti e tre ho determinato con metodo identico il numero
iodio, adoperando dell'olio tal quale e dell'olio neutro un p
circa uguale, e dell'alcool di lavacro 5 cm³.

Olio di fegato di merluzzo.

Olio tal quale	137,5 137,09 138,2
Olio neutro	137,1 136,04 135,9
Alcool di lavacro.	144,2 143,3 143,2

(Solubilità dell'olio tal quale in 1000 cm³ d'alcool = gr. 37,

Olio di fegato di merluzzo del 1901 (diversa provenienza

Olio tal quale	145,3 146,6
Olio neutro.	142,8 142,5
Alcool di lavacro.	155,4 155,2

(Solubilità dell'olio tal quale in 1000 cm³ d'alcool = gr. 26,9

Olio di oliva vecchissimo e scolorato.

Olio tal quale	68,73 69,03 69,06 68,75

Olio neutro	68,05 67,65 68,13 68,13
Alcool di lavacro	69,1 69,01 69,31 68,88

(Solubilità dell'olio tal quale in 1000 cm³ d'alcool = gr. 70,90).

Olio di oliva del 1903 (stessa provenienza e qualità del precedente)

Olio tal quale	82,96 82,59
Olio neutro	81,23 81,15
Alcool di lavacro	84,96 84,72

(Solubilità dell'olio tal quale in 1000 cm³ d'alcool = gr. 25,15).

Indice di iodio dell'alcool adoperato = zero.

Evidentemente, i numeri ottenuti coll'olio tal quale rappresentano la quantità di iodio fissata dal complesso di acidi (combinati e liberi) e di prodotti di scissione, che al momento dell'esperienza erano presenti nell'olio esaminato.

I numeri ottenuti coll'olio lavato indicano la quantità di iodio assorbita dagli acidi fissi combinati (che sono quasi insolubili in alcool), cioè da quel miscuglio di gliceridi che costituisce il substrato dell'olio.

I numeri dati dall'alcool di lavacro misurano la quantità di iodio assorbita dagli acidi liberi (che sono assai solubili in alcool), e dai prodotti aldeici o chetonici che si sviluppano coll'irrancidimento, e che, secondo i più sono la causa vera dell'odore e del sapore di rancido.

Confrontando i numeri sopra riportati appare che:

a) L'indice di iodio dell'olio tal quale è superiore a quello dell'olio neutro, inferiore a quello dell'alcool di lavacro e, con grande approssimazione, uguale alla media dei due ultimi.

b) Aumentando il grado di rancidità, queste differenze diminuiscono notevolmente, tendendo i tre numeri, per l'olio d'oliva, ad un unico valore.

c) Per una stessa specie d'olio, gli indici di iodio determinati sui campioni neutri sono, benchè in modo non molto sensibile, più vicini fra loro, che non gli indici determinati sui campioni tali quali.

Riservandomi di istituire esperienze più numerose, estese anche ad altri olii, credo frattanto lecito fare alcune illazioni.

I. Sembra logico che l'indice di iodio dell'*olio neutro* debba avere importanza non trascurabile nell'analisi dell'olio di mandorle, quando si pensi che questo, allo stato di purezza, è composto, se non completamente, certo in massima parte di oleina. Infatti, col trattamento con alcool, che lo priva di tutta la parte solubile (prodotti di scissione e impurezze varie), si giungerà a ricondurlo, qualunque sia l'età e il grado d'irrancidimento, sempre allo stesso tipo (oleina), con un indice di iodio costante.

Per contro, se esso è adulterato, questa costanza non potrà verificarsi, giacchè la composizione degli altri olii è essenzialmente diversa da quella dell'olio di mandorle, e l'irrancidimento farà diminuire la proporzione di acidi grassi non saturi e conseguentemente anche l'indice di iodio dell'olio neutro.

II. Non è escluso che l'indice di iodio *dell'alcool di lavacro* abbia qualche valore nell'analisi dell'olio di fegato di merluzzo e fors'anche di altri olii. Essendo, infatti, tale indice essenzialmente diverso e *più alto* di quello dell'olio neutro e dell'olio tal quale (specialmente quando il campione non sia molto decomposto), dovrebbe essere più sensibile alle differenze di composizione dell'olio, e svelare la frode meglio che l'indice di iodio determinato sull'olio.

È evidente però che questo processo non potrà essere applicato agli olii completamente o molto solubili nell'alcool, e che le condizioni dell'esperienza dovranno rimanere sempre e assolutamente identiche, giacchè piccole variazioni nella concentrazione

dell'alcool o nella temperatura porterebbero forti discordanze nell'indice di iodio dell'alcool di lavacro.

Concludendo, la portata effettiva del metodo potrà essere stabilita o negata solo dopo un certo numero di esperienze: ma intanto se il numero di Hübl, inteso nel modo solito, ci dà *una costante*, determinato sulle singole porzioni ci offre tre costanti, le quali, combinate insieme e comparate, non nuociono in nessun modo e sembrano promettere qualche vantaggio.

Padova, Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università, 20 luglio 1904.

Azioni chimiche del radio.

Nota di G. BELLINI e M. VACCARI.

(*Giunta il 9 dicembre 1904*).

In questa nota noi descriviamo alcune esperienze eseguite allo scopo di iniziare uno studio di comparazione fra le azioni chimiche provocate dai raggi luminosi e da tutte le altre specie di raggi a noi noti, e quelle azioni che possono ottenersi con le radiazioni complesse emesse dal radio.

Noi conosciamo già una serie numerosa di azioni chimiche operate dal radio, ma ben poco di quello che è noto ci permette di mettere in evidenza la natura delle azioni chimiche che i raggi del radio possono favorire, e di stabilire in questo indirizzo l'identità loro coi raggi già precedentemente conosciuti.

Le principali azioni provocate dai raggi del radio si trovano raccolte nei noti libri di H. Becquerel *Recherches sur une propriété nouvelle de la matière*, anno 1903, pag. 248; e di S. Curie, *Recherches sur le substances radioactives*, 1904, pag. 102. Riferiamo qui gli ultimi lavori comparsi su questo argomento.

W. B. Hardy e miss E. G. Willkock (1) hanno trovato che una soluzione di iodoformio in cloroformio, sotto l'azione della luce e dell'ossigeno disciolto, viene decomposta con l'ossidazione del iodoformio e liberazione dello iodio.

(1) Zeit. für phys. Chemie XLVII (1904), pag. 347.

Questo metodo perciò costituisce un reattivo sensibilissimo per l'ossigeno. Le tre specie di raggi del radio hanno azione sopra il iodoformio, ed i raggi X posseggono pure tale potere.

H. I. H. Fenton [1] ha osservato che con 50 mgr. di bromuro di radio la velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata viene raddoppiata.

Skinner [2] osserva la trasformazione del solfato mercuroso in una varietà bruna sotto l'azione del radio. La stessa alterazione si osserva coi raggi ultra-violetti dello spettro solare e dell'arco voltaico.

Le nostre ricerche vennero condotte con cinque milligrammi di bromuro di radio fornitici dalla ditta K. Sthamer di Hamburg, chiusi in una ampollina di vetro.

Per mettersi al sicuro dal fatto che le azioni da noi sperimentate non avessero ad essere provocate dalla debole radiazione luminosa del nostro preparato, come risulta dalle osservazioni di Berthelot [3] il quale notò la decomposizione dell'anidride iodica e dell'acido nitrico monoidrato solo con tubi non protetti dalla luce di fosforescenza, l'ampollina di vetro venne coperta completamente con una sottilissima lamina di alluminio ed il tutto chiuso in un tubo sottilissimo di vetro saldato alla lampada. In questo modo è evidente però come non si possa parlare di azione complessiva dei raggi del radio, essendo i raggi α completamente trattenuti dalla doppia parete di vetro e dalla lamina di alluminio ed in parte trattenuti anche i raggi β, almeno i più deviabili.

Dapprima si provò l'efficacia del nostro preparato esperimentando sopra reazioni già osservate da altri. Esse furono quelle di H. Becquerel [4] sopra il liquido attinometrico ad ossalato mercurico e quello della azione ossidante già citata sulla soluzione di iodoformio in clorofomio. Il nostro preparato si mostrò efficacemente attivo avendosi potuto constatare, sia la rapida separazione dello iodio dallo iodoformio, sia la visibile formazione dopo 24 ore di calomelano per riduzione del cloruro mercurico in presenza di acido ossalico.

(1) Proc. Cambr. Phil. Soc. *12*, V, 424.
(2) Proc. Cambr. Phil. *12*, 260.
(3) Comptes Rendus, *133*, (1901).
(4) Comptes Rendus, *133*. 709 (1901).

Durante le nostre ricerche ci si è presentata l'occasione di fare un'osservazione assai interessante, che non crediamo, per quanto è a nostra conoscenza, sia stata fatta in precedenza da altri. Essa si riferisce alla colorazione assunta dal tubetto esterno di vetro entro cui era racchiusa l'ampollina pure di vetro contenente il bromuro di radio, ricoperta a sua volta dalla sottile lamina di alluminio. L'ampollina così ricoperta veniva immersa nelle soluzioni, di cui parleremo in appreso, in senso verticale e nello stesso tempo il sale di radio veniva a trovarsi sempre nella stessa posizione di fondo dell'ampollina.

La parete di fondo dell'ampollina dove si trovava il sale di radio era di spessore maggiore che non le pareti laterali: inoltre la sottile lamina di alluminio era accartocciata sul fondo per modo da presentare uno spessore triplo che non alle pareti. Lo spessore della lamina di alluminio era circa 0,05 millimetri.

I raggi del radio uscenti dall'ampollina andavano a colpire irregolarmente, cioè con densità differente, le pareti del tubo di vetro esterno, e per la disposizione descritta sopra, la superficie di massima densità evidentemente si viene a trovare nella zona circolare sulle pareti laterali dove si trova il radio, i cui raggi colpiscono la detta zona normalmente. Ebbene questa zona dopo circa tre mesi di posa, si manifestò intensamente colorata in violetto. La colorazione va gradatamente sfumando verso il fondo del tubo di vetro: la parete laterale superiore ad una breve distanza dalla zona colorata apparisce completamente incolora. La colorazione persiste anche dopo parecchie settimane, e venne osservata anche in un'altra prova.

Se noi consideriamo la natura e le proprietà delle diverse radiazioni del radio, e richiamiamo alla memoria l'analogia fra i fenomeni di fosforescenza e le colorazioni dei vetri nei tubi a fortissima rarefazione produttori di raggi Röntgen, e i fenomeni simili presentati dal radio, potremo comprendere quale specie di raggi hanno prodotto, almeno in parte predominante, la colorazione sopra descritta.

I raggi catodici identici ai raggi β del radio, come ai raggi X [1]

[1] Comptes Rendus, *129*, p. 882.

a cui si riferiscono i raggi γ (raggi X di grande penetrazione) producono colorazioni permanenti nel vetro.

Per i *Kanalstrahlen* di Goldstein paragonabili ai raggi α è stato osservato dall'Arnold [1] che producono la luminiscenza delle diverse sostanze e che il vetro colpito da essi luccica in rosso-giallastro: non è stata osservata una colorazione permanente. In ogni modo nel caso nostro non si può parlare affatto di raggi α essendo assorbiti completamente dalla prima parete di vetro, protetta anche dalla lamina di alluminio. Si tratterà perciò di raggi β e γ.

I sigg. Curie [2] che i primi osservarono il fenomeno della colorazione del vetro sotto l'azione del radio in tubi di vetro non piombiferi, asseriscono che la tinta quasi nera al contatto del sale attivo, va diminuendo di intensità mano mano che penetra nella parete, fino ad apparire violetta. P. Villard [3] ha studiato lo stesso fenomeno nei tubi a vuoto. Lo spazio di fronte all'anticatodo era in parte ricoperto da una lamina di alluminio sottile. Egli potè constatare che là dove i raggi catodici e raggi X colpiscono insieme, il vetro si colora in nerastro, mentre che dove agiscono i soli raggi X, che hanno attraversato la lamina di alluminio, il vetro si colora in violetto. Nel caso del radio, riportandosi a queste osservazioni, il colore nerastro della parte interna, sembrerebbe dovuto essenzialmente ai raggi β i più deviabili e meno penetranti. Nella parte esterna prevarrebbe l'azione dei raggi γ. Dunque noi, in sostanza, abbiamo ripetuto col radio quanto Villard ebbe a fare coi raggi catodici e Röntgen: la colorazione quindi del secondo tubetto, volendosi tenere stretti ai risultati delle esperienze degli autori sopra citati, dovrebbe esser prodotta dai soli raggi γ.

I raggi β meno deviabili e meno penetranti non hanno che una debole azione fisica e chimica, come venne osservato dal Becquerel [4] a proposito di alcune esperienze fotografiche. Nel caso nostro i raggi β che escono dal primo tubo di vetro e dalla lamina di alluminio, devono essere appunto i meno deviabili e quindi è poco probabile che una parte della colorazione sia dovuta ad essi.

(1) Wied. Ann., t. LXI, p. 318 (1897).
(2) M. et M.me Curie, Comptes Rendus, *129*, p. 824 (1899).
(3) Comptes Rendus, *129*, p. 882-883 (1899).
(4) H. Becquerel, *Recherches sur une propriété nouvelle de la matière*, pagina 221.

Invece non possiamo dire altrettanto sull'azione che possono aver esercitato nella colorazione del vetro i raggi secondarii originatisi in seguito all'azione assorbente della parete di vetro e della lamina di alluminio. Il Becquerel nel suo libro, già più volte citato, a pag. 164 dice: « Un petit tube de verre contenant du radium « émet de rayons de toute déviabilité, rayon dont une notable « partie est un rayonnement secondaire excité dans le verre du « tube, et qui pourrait être partiellemente arrête par un second « tube de verre semblable au premier ». Non si può dunque escludere che all'azione predominante dei raggi γ sulla colorazione del secondo tubo di vetro si aggiunga anche l'azione di questi raggi secondarii.

La diversità della colorazione sul fondo del tubo esterno e sulla parete laterale, vengono spiegate dalla variazione nella densità dei raggi in seguito all'assorbimento esercitato dalle pareti stesse, e la loro distribuzione sopra una superficie maggiore.

Fra le azioni chimiche provocate dalla luce e che tentavamo di provocare col radio, noi abbiamo studiato a preferenza quelle che sono più sensibili e che formano le comuni soluzioni o miscugli attinometrici.

1°. *Decomposizione dell'acido iodidrico.* — È noto come la soluzione acquosa di questo acido si decompone rapidamente secondo l'equazione

$$2HI + O = H_2O + I_2.$$

La decomposizione avviene anche allo scuro ed è accelerata dalla luce.

20 cmc. di una soluzione acquosa incolora di acido iodidrico al 40 % vennero posti in un piccolo cilindro di vetro a tappo smerigliato con immersovi il tubetto di sale di radio rivestito nel modo sopra descritto. Il cilindro di vetro avvolto in carta nera era posto in una scatola di cartone internamente annerita ed a pareti robuste. Nella stessa camera ad una distanza di circa 3 metri venne posta una soluzione di confronto senza radio nelle identiche condizioni.

La temperatura era uguale nelle due soluzioni.

Dopo quattro giorni la soluzione esposta all'azione del radio era visibilmente più colorata della soluzione campione.

Vennero anche fatte misure quantitative allo scopo di conoscere quale fosse il rapporto fra la velocità di scomposizione dell'acido iodidrico solo e influenzato dal radio. Benchè i valori trovati siano poco concordanti fra loro, pure se si pone = 1 la velocità di scomposizione dell'acido iodidrico all'oscurità, essa diventa sotto l'azione del radio = 1,10 circa.

2° *Decomposizione dei iodurî alcoolici.* — Una soluzione di ioduro di propile in cloroformio al 18 % ed una di ioduro di isopropile pure in cloroformio al 16 % si decompongono facilmente alla luce e lentamente sotto l'azione del radio: mentre una soluzione campione rimase inalterata per tutto il tempo dell'esperienza. La colorazione è ben distinta dopo circa dieci giorni. Quale influenza abbia l'ossigeno sopra questa decomposizione non è stato ancora provato. Dalle osservazioni di Tyndall (1) la luce solare e quella dell'arco voltaico provocherebbero la scomposizione indipendentemente dall'ossigeno.

3° *Processo attinometrico di Niepce de S.t-Victor* (2). - Una mescolanza di nitrato d'uranile e acido ossalico si decompone alla luce con sviluppo di anidride carbonica. Una soluzione al $^1/_2$ % di nitrato d'uranile mescolata con un ugual volume di una soluzione al 2 % di acido ossalico venne prima saturata alla luce di anidride carbonica e poi sottoposta all'azione del radio. Dopo due giorni, esito negativo.

4° *Processo attinometrico del Roussin* (3). — Si sperimentò con una soluzione di 2 p. di nitroprussiato sodico, 2 p. di cloruro ferrico e 10 p. di acqua. Dovrebbe formarsi in bleu di Berlino. Dopo 7 giorni si ebbe esito negativo.

5° *Attinometro a gas cloro-idrogeno di Bunsen e Roscoe* (4). — Abbiamo rivolto con cura speciale la nostra attenzione sopra il miscuglio cloroidrogeno, data la sua estrema sensibilità alla luce e l'esattezza delle misure che si possono fare.

(1) Jahresb. 1868, pag. 108.
(2) Eder. Hand. d. Phot. (1891), pag. 370.
(3) Eder. Hand. d. Phot. (1891), pag. 382.
(4) Ostwald's Klassiker-Photochemische Untersuchungen von R. Bunsen und H. E. Roscoe, nn. 34-38.

Ci siamo costruito un apparecchio identico a quello classico di Bunsen e Roscoe, con una sola modificazione al *vaso da insolazione*, perchè si potessero fare le misure col radio. La modificazione consiste nel dare al vaso da insolazione la forma di un piccolo recipiente di Dewar per conservare l'aria liquida. Nella provetta interna dove in un comune recipiente di Dewar si porrebbe l'aria liquida, si poneva invece il tubetto di radio. La parete di vetro separante il radio dal miscuglio gassoso aveva uno spessore di circa 0,3 mm. Per quanto si riferisce alla preparazione del miscuglio, abbiamo seguito le indicazioni date da Bunsen e Roscoe, e la saturazione dell'acqua venne continuata per quattro giorni con la corrente fornita da quattro grandi elementi Grénet. L'apparecchio si trovava in una camera perfettamente oscura.

Le esperienze vennero eseguite col tubo protetto dalla debole radiazione luminosa del radio e perciò in modo tale che i raggi dovevano attraversare tre pareti di vetro sottile ed una lamina di alluminio; poi venne levato il tubetto di vetro esterno, infine la lamina di alluminio, per modo che agiva anche la debolissima luce di fosforescenza.

L'esito di parecchie esperienze, dove l'azione del radio venne prolungata anche per 48 ore, fu completamente negativo.

Data la durata dell'esposizione non è più possibile parlare di un periodo di induzione: ci siamo inoltre assicurati dopo ogni esposizione all'azione del radio, che il miscuglio si trovava nelle condizioni di massima sensibilità. Infatti un debole raggio di luce diffusa penetrante nella camera era sufficiente perchè dopo qualche minuto il menisco nel capillare si avesse a muovere e percorrerlo completamente. Il miscuglio veniva rigenerato mediante una elettrolisi di qualche ora.

Le oscillazioni debolissime osservate nella posizione del menisco durante qualche esperienza sono di tale ordine di grandezza da rientrare benissimo negli errori inevitabili di esperienza.

Le poche ricerche eseguite dimostrano come non tutte le reazioni chimiche provocate dalla luce, anche le più sensibili, possano venire provocate dal radio: ed è qui opportuno rammentare l'osservazione del Becquerel come il radio non abbia azione netta

sopra il ioduro d'argento, nè sopra certe carte fotografiche le quali sono pure sensibili all'azione della luce [1].

Si potrebbe osservare come in alcune reazioni da noi studiate, l'azione del radio abbia durato troppo poco: ma il tempo d'azione è però assai grande quando si consideri il tempo impiegato dalla luce per provocare una reazione visibile.

L'azione del radio in confronto a quelle della luce e delle altre radiazioni conosciute potrebbe probabilmente essere la seguente: che, in generale, non determini altro che quelle reazioni che vengono provocate fortemente dai raggi ultra-violetti e Röntgen, come avviene dei fenomeni di fosforescenza: che cioè quelle sostanze il cui spettro di eccitazione è formato dai raggi luminosi non divengono fosforescenti sotto l'azione del radio: mentre quelle sostanze che si illuminano per mezzo dei raggi violetti ed ultra-violetti, o sotto l'influenza dei raggi di Röntgen, divengono generalmente luminose sotto l'influenza dei raggi di radio [2]. Così può spiegarsi la facile formazione di calomelano dal liquido attinometrico del Becquerel, che serve più specialmente a valutare l'intensità dei raggi ultra-viotetti [3] e che avviene anche coi raggi X [4] e la mancanza di azione sul miscuglio cloro-idrogeno sul quale l'intensità delle diverse regioni dello spettro solare va decrescendo rapidamente verso la regione dell'ultra violetto [5], ed è pure noto come secondo Rzewuski i raggi Röntgen non abbiano azione sicura [6]. E noi potremo dire, che date le condizioni della nostra esperienza, anche una parte dei raggi β non deve avere nessuna azione.

Un fatto rimarchevole ci sembra di poter rilevare nelle azioni del radio: quello di favorire i processi di ossidazione. Infatti i raggi del radio agiscono come ossidanti sui prodotti del radio stesso, poichè il cloruro di radio-bario sviluppa composti ossigenati del cloro: il bromuro sviluppa del bromo: la colorazione del vetro è dovuta ad una ossidazione dei sali di piombo e manganese: la scomposizione del iodoformio e dell'acido iodidrico sono pure fenomeni di ossidazione.

Istituto di Chimica generale, Università di Padova, agosto 1901.

(1) H. Becquerel, *Recherches* ecc., pag. 248.
(2) H. Becquerel, *Recherches* ecc., pag. 117.
(3) Eder Hand. d. Phot 1891, pag. 378.
(4) Wiedemann's Beiblätter, XX, pag. 1016 (1896).
(5) Ostawald's Klassiker ecc., n. 38, pag. 101.
(6) Wiedemann's Beiblätter, XX, pag. 1016 (1896).

Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. Studio degli elettroliti in soluzione.

Nota di F. ZECCHINI.

(*Giunta il 18 novembre 1904*).

Le esperienze che si trovano descritte in questa Memoria sono state fatte già da alcuni anni: per circostanze indipendenti dalla mia volontà la pubblicazione di questo lavoro fu ritardata e così in questo tempo altri si sono occupati dell'argomento da me preso a trattare; cosicchè alcune delle determinazioni da me eseguite sono state o in parte o totalmente pubblicate da Le Blanc, Gladstone e altri esperimentatori. Nondimeno ho creduto utile di renderle note, sia perchè alcune sono assai più complete, sia perchè, trattando di questo argomento, non è inutile vedere l'influenza degli errori personali nei risultati finali.

Io mi ero proposto di studiare le variazioni che subisce il potere rifrangente degli elettroliti, quando si trovano in soluzione in un solvente in cui si dissociano e portare così un contributo alla questione tanto discussa, se proprio le anomalie che si riscontrano nel potere rifrangente degli elettroliti sieno in relazione causale colla teoria della dissociazione elettrolitica.

I metodi seguiti per la determinazione della rifrazione molecolare delle sostanze studiate sono i seguenti:

Le esperienze ottiche vennero eseguite in parte con un refrattometro di Pulfrich, in parte con uno spettrometro costruito da Hildebrand in Freiberg, che permette una lettura diretta di 10". Tutte le misure si riferiscono alla riga D dello spettro solare.

I pesi specifici delle soluzioni furono determinati rispetto all'acqua a 4.° e ridotti al vuoto servendomi d'un picnometro della capacità di 11 cc. circa.

Le concentrazioni vennero determinate o per via volumetrica per l'acido solforico, acido nitrico, acido cloridrico, acido acetico e acido fluoridrico e così per l'ammoniaca, la potassa, la soda, o per precipitazione per l'acido fosforico e fosforoso: i sali furono valutati per pesata diretta.

Per eseguire le esperienze sull'acido fluoridrico ho dovuto servirmi, per la determinazione dell'indice di rifrazione, di un prisma metallico traversato da un tubo di platino e le lamine otturatrici di vetro vennero ricoperte da un leggierissimo strato di una vernice formata di copale e di essenza di lavanda sciolte nel benzolo.

Questa vernice del tutto trasparente non veniva attaccata dall'acido fluoridrico e solo dopo un paio d'ore di contatto si appannava. Naturalmente prima di servirmi del prisma così preparato, ne determinai la deviazione che portava la vernice aderente alle lastre del prisma e di questa deviazione tenni poi calcolo.

Per la determinazione del peso specifico usai un picnometro di guttaperca della capacità di 30. cc. fatto costruire espressamente dalla casa Wallach, il quale mi servì benissimo.

COMPOSTI ESAMINATI.

Acido solforico.

Fu adoperato l'acido concentratissimo ottenuto per distillazione. Su questo acido si sono fatte molte esperienze dal Gladstone, dal Van der Villigen, dal Le Blanc, dal Nasini, dal Rohland, che concordano per la maggior parte con quelle riportate.

La concentrazione venne determinata col mezzo di una soluzione N di soda usando come indicatore la fenolftaleina.

Acido cloridrico.

Mi son servito di una soluzione di acido cloridrico purissimi proveniente da Kahlbaum, il quale era completamente esente nitrati solfati e di sostanze fisse.

Pure la concentrazione delle diverse soluzioni di questi acidi venne determinata con una soluzione di soda N.

Acido nitrico.

Venne ottenuto per distillazione sull'acido solforico concentratissimo e poi scolorato mediante una corrente d'aria secca. Era

esente di acido solforico e cloridrico e non lasciava residuo. La concentrazione delle soluzioni venne determinata con soda N.

Acido acetico.

Era proveniente da Kahlbaum. Lo feci congelare e mi servii della parte congelata per le mie esperienze.

Era del tutto esente di acidi inorganici e non lasciava residuo. La concentrazione veniva determinata nel solito modo con soda N.

Acido propionico.

Proveniva da Kahlbaum, bolliva a 139°,1.

La concentrazione delle soluzioni venne determinata con soda normale.

Acido tricloroacetico.

Era proveniente da Kahlbaum. Dopo d'averlo messo nel vuoto sul cloruro di calcio per molti giorni, venne determinato il punto di fusione e fondeva a 52°. La concentrazione della soluzione venne misurata volumetricamente con soda N.

Soda caustica.

Proveniva da Merck. Sebbene fosse all'alcool conteneva piccole quantità d'allumina che eliminai con ripetuti trattamenti con alcool. La concentrazione delle soluzioni venne determinata con acido cloridrico N.

Potassa caustica.

Proveniente da Marquart di Bonn, a. Rh. allo stato di purezza. Nella potassa all'alcool ordinario trovai dei valori più bassi nel potere rinfrangente in causa della soda che vi era mescolata. Le concentrazioni vennero determinate con acido cloridrico N.

Ammoniaca.

Venne preparata da me col solito metodo facendo agire la calce sul cloruro d'ammonio. Per le mie esperienze mi servii della soluzione ottenuta nella terza bottiglia di saturazione. La concentrazione delle soluzioni venne determinata con l'acido cloridrico N usando come indicatore il tornasole.

Acido fosforico.

Quest'acido venne preparato da me dal pentacloruro di fosforo e acqua in eccesso. La soluzione venne concentrata fino a consistenza sciropposa in modo da eliminare completamente l'acido cloridrico. Le concentrazioni vennero determinate per pesate, servendomi del miscuglio magnesiaco, preparato nel modo indicato dal Fresenius.

Acido fosforoso.

Proveniva da Kahlbaum. Le concentrazioni delle soluzioni di quest'acido vennero determinate per pesata; trasformando l'acido fosforoso in fosforico coll'acido nitrico e precipitando poi l'acido fosforico allo stato di fosfato ammonico-magnesiaco, e da questo deducendo col calcolo la quantità di acido fosforoso iniziale trasformato.

Acido fluoridrico.

Proveniva da Kahlbaum e su lamine di platino lasciava una piccola traccia di residuo.

Nitrato potassico.

Il sale del quale mi servii per le mie esperienze proveniva da Merck. Era completamente esente di cloruri e solfati.

Nitrato ammonico.

Proveniva da Merck. Era esente di cloruri e solfati e sostanze fisse.

Cloruro potassico.

Venne preparato da me neutralizzando l'acido cloridrico con potassa purissima proveniente da Marquart di Bonn. a. Rh.

Acetato potassico.

Questo sale proveniva da Kahlbaum.

Tricloroacetato potassico.

Venne preparato da me neutralizzando l'acido tricloroacetico con potassa pura. Usai di una soluzione titolata di potassa che rendeva nota la concentrazione.

t.	c.	d_4^t	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ soluzione	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ sostanza	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ soluzione	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ sostanza	$P \frac{\mu_D - 1}{d}$	$P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$	Quantità dissoc. in base all'esperienze di Kohlrausch a 18°	% di sostanza sciolta in 100 cc. di soluz.
					Acido solforico.						
17°,2	97,7800	1,84033	1.42564	0,23134	0,22902	0,13912	0,13760	22,44	13,48	0,064 %	99,7 %
16	92,8254	1,83061	1,43471	0,23747	0,23004	0,14243	0,13754	22,54	13,48		
16	90,7557	1,81966	1,43622	0,23973	0,23017	0,14375	0,13740	22,56	13,40		
16,6	67,7337	1,58413	1,41836	0,26409	0,23102	0,15920	0,13687	22,64	13,41	0,89 %	82,88 %
18,6	42,3813	1,32309	1,38466	0,29073	0,23255	0,17698	0,13741	22,79	13,46		
18,3	42,2353	1,32304	1,38464	0,29074	0,23223	0,17699	0,13715	22,76	13,44		
15,9	31,3853	1,23165	1,37181	0,30188	0,23270	0,18445	0,13713	22,84	13,44		
16	25,7866	1,18518	1,36407	0,30717	0,23134	0,18809	0,13685	22,67	13,36		
17,1	16,0002	1,11015	1,35238	0,31742	0,23287	0,19501	0,13685	22,82	13,41		
15,2	10,1461	1,06815	1,34527	0,32326	0,23012	0,19899	0,13520	22,55	13,35		
17,2	7,0247	1,04662	1,34122	0,32633	0,23121	0,20111	0,13529	22,66	13,25		
16,2	7,0157	1,04630	1,34139	0,32628	0,23037	0,20108	0,13462	22,58	13,19		
16,9	6,9616	1,04598	1,34130	0,32629	0,22975	0,20109	0,13428	22,51	13,16		
16,1	6,8119	1,04510	1,34113	0,32641	0,22920	0,20109	0,13427	22,46	13,15		

10	26,7750	1,13361	1,36069	0,31818	0,27622	0,19502	0,16475	22,65	13,51	37.43 %	4,10 %
					Acido fluoridrico.						
14	35,6720	1,15222	1,30353	0,26343	0,13704	0,16404	0,08821	2,74	1,76		
13	19,0580	1,08725	1.32220	0,29634	0,13845	0,18360	0,08807	2,77	1,76		
					Acido acetico.						
25,7	99,5375	1,04349	1,36975	0,35434	0,35544	0,21663	0,21667	21,33	13,00		
25,6	65,9768	1,06184	1,37099	0,34938	0,35757	0,21328	0,21689	21,45	13,01	0,02 %	65 %
25,4	65,9568	1,06180	1,37111	0,34951	0,35774	0,21359	0,21747	21,46	13,04		
24,9	21,3943	1,02497	1,34649	0,33805	0,35468	0,20803	0,21516	21,28	12,91		
24,1	9,6968	1,01076	1,33921	0,33560	0,35496	0,20694	0,21488	21,30	12,89		
26	9,6857	1,01039	1,33908	0,33559	0,35492	0,20692	0,21488	21,29	12,89	0,63 %	10 %
25,4	3,4754	1,00189	1,33507	0,33444	0,35992	0,20646	0,21689	21,59	13,02	1,40 %	3 %
					Acido tricloroacetico.						
19,7	57,8790	1,34088	1,41300	0,30810	0,28944	0,18597	0,17133	47,34	28,01		

t.	c.	d^t	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ soluzione	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ sostanza	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ soluzione	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ sostanza	$P\frac{\mu_D - 1}{d}$	$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$	Quantità dissoc. in base all'esperienze di Kohlrausch a 18°	% di sostanza sciolta in 100 cc. di soluz.
					Acido nitrico.						
23,7°	99,3114	1,51325	1,40114	0,26508	0,26460	0,16060	0,16030	16,67	10,10		
20	47,1436	1,28908	1,39295	0,30483	0,27266	0,18512	0,16161	17,18	10,18	17,70 %	62,23 %
19,1	47,0966	1,29008	1,39234	0,30412	0,27110	0,18472	0,16073	17,08	10,13		
22,2	12,0130	1,06442	1,34820	0,32713	0,28032	0,20121	0,16549	17,66	10,43		
22,2	12,2621	1,06442	1,34878	0,32767	0,28583	0,20152	0,16884	18,00	10,64		
21,2	5,5270	1,02827	1,34031	0,33096	0,28713	0,20402	0,16857	18,09	10,62		
21,6	5,5283	1,02819	1,33999	0,33067	0,28195	0,20386	0,16573	17,76	10,44		
21,5	2,8152	1,01325	1,33699	0,33258	0,30022	0,20524	0,17579	18,91	11,07	93,30 %	3,70 %

Acido fosforico.

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
						Verde fluorídico						
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		
						Verde [illegible]						
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

t.	c.	d^t_4	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ soluzione	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ sostanza	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ soluzione	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ sostanza	$P\frac{\mu_D - 1}{d}$	$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$	Quantità dissoc. in base all'esperienze di Kohlrausch a 18°	% di sostanza sciolta in 100 cc. di soluz.
20°,2	41,9490	1,23408	1,38968	0,31577	0,29120	0,19194	0,17238	47,62	28,18		
19,8	27,2570	1,14742	1,37006	0,32251	0,29314	0,19715	0,17330	47,93	28,33		
19,7	17,1480	1,08931	1,35577	0,32660	0,29317	0,20046	0,17326	47,93	28,33		
19,9	10,1570	1,05090	1,34616	0,32939	0,29290	0,20272	0,17295	47,89	28,28	71,76 %	8,17 %
				Acido propionico.							
19,8	97,7850	0,99382	1,38760	0 39001	0,39130	0,23722	0,23799	28,96	17,61		
18,7	98,0120	0,99403	1,38819	0,39029	0,39144	0,23735	0,23798	28,97	17,61		
18,7	68,2130	1,02424	1,38439	0,37528	0,39473	0,22847	0,23890	29,21	17,62		
19,6	62,1330	1,02511	1,38004	0,37073	0,39341	0,22598	0,23810	29,11	17,60		
19,8	23,7180	1,01750	1,35397	0,34788	0,39404	0,21363	0,23789	29,16	17,60		
19,9	8,0930	1,00580	1,34044	0,33848	0,39470	0,20865	0,23770	29,21	17,59	0,52 %	3,20 %
				Idrato potassico.							

28,4	3,2423	1,03369	1,34169	0,33056	0,24214	0,20369	0,14437	9,68	5,28		
23,2	3,0530	1,03368	1,34210	0,33091	0,24946	0,20391	0,14485	9,98	5,59	86,70 %	2,00 %
					Idrato potassico.						
70	22,7770	1,22346	1,87895	0,30974	0,22910	0,18887	0,13046	12,82	7,30		
72	16,6210	1,16174	1,36714	0,31603	0,22827	0,19335	0,12943	12,78	7,25		
					Ammoniaca.						
21,4	21,8020	0,91405	1,34508	0,37753	0,53540	0,23242	0,32706	9,10	5,56	0,07 %	17 %
19	18,8400	0,92493	1,34524	0,37110	0,53299	0,22860	0,32545	9,06	5,53		
24,3	17,1920	0,93332	1,34167	0,36608	0,53292	0,22558	0,31945	8,89	5,43		
17,2	10,5440	0,95585	1,33869	0,35433	0,53092	0,21853	0,32405	9,03	5,51		
17,8	5,4610	0,97554	1,33600	0,34442	0,53319	0,21285	0,32981	9,06	5,60	0,47 %	5 %
					Nitrato ammonico.						
10,9	44,306	1,20213	1,39362	0,32711	0,31904	0,19861	0,18921	25,52	15,14	49,79 %	40 %

t.	c.	d^t_4	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ soluzione	$\frac{\mu_D - 1}{d}$ sostanza	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ soluzione	$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ sostanza	$P\frac{\mu_D - 1}{d}$	$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$	Quantità dissoc. in base all'esperienze di Kohlrausch a 18°	% di sostanza sciolta in 100 cc. di soluz.
9,9	28,115	1,12478	1,37092	0,32978	0,32020	0,20154	0,18991	25,61	15,19		
8,7	19,600	1,08573	1,35928	0,33091	0,32039	0.20291	0,19000	25,63	15,20		
10.2	7,056	1.02959	1,34277	0,33292	0,32494	0,20509	0,19188	25,99	15,35	73,60 %	8 %
				Nitrato potassico							
16,4	21,805	1,14828	1,35449	0,30871	0,21976	0,18953	0,13024	22,19	13,15	53,20 %	20,20 %
14	14,656	1,09638	1,34811	0,31751	0,22430	0,19530	0.13248	22,65	13,38		
10,4	12,157	1,08038	1,34612	0,32037	0,22534	0,19739	0,13452	22,76	13,59	61,64 %	10,10 %
				Cloruro potassico							
8,6	19,769	1,13469	1,36165	0,31872	0,25864	0,19529	0,15149	19,27	11,29	66,23 %	24,83 %
7,4	17,628	1,11945	1,35838	0,32014	0,25761	0,19635	0,15085	19,19	11,24		
6,9	15,359	1,10356	1,35556	0,32219	0,25977	0,19776	0,15191	19,85	11,32		

6,7	31,437	1,17201	1,37398	0,31900	0,28765	0,19485	0,17032	28,19	16,69		
9,2	22,810	1,12165	1,36216	0,32287	0,28690	0,19782	0,16986	28,12	16,65		
6,1	16,335	1,08643	1,35437	0,32618	0,28857	0,20028	0,17053	28,28	16,71		
9,3	9,599	1,05091	1,34590	0,32914	0,28792	0,20258	0,16958	28,22	16,62	63,00 %	9,80 %

Valore dell'acqua di formazione per l'aggiunta di un ad una base:

Nitrato potassico.

	HNO_3	KOH	HNO_3+KOH	KNO_3	Valore [illegible]
Valore massimo	18,09	12,82	30,91	22,76	8,15
» medio	17,31	12,80	30,11	22,53	7,58
» minimo	16,67	12,78	29,45	22,19	7,26

Nitrato ammonico.

	HNO_3	NH_4OH	HNO_3+NH_4OH	NH_4NO_3	H_2O	
Valore massimo	18,09	14,39	32,48	25,99	6,49	
» medio	17,31	14,20	31,51	25,69	5,82	5,
» minimo	16,67	14,05	30,72	25,11	5,61	

Cloruro potassico.

	HCl	KOH	HCl+KOH	KCl	H_2O	
Valore massimo	14,76	12,82	27,58	19,27	8,31	
» medio	14,51	12,80	27,31	19,25	8,06	8
» minimo	14,18	12,78	26,96	19,19	7,77	

Acetato potassico.

	$C_2H_4O_2$	KOH	$C_2H_4O_2+KOH$	$C_2H_3O_2K$	H_2O	
Valore massimo	21,46	12,82	34,28	28,28	6,00	
» medio	21,35	12,80	34,15	28,20	5,95	5,
» minimo	21,28	12,78	34,06	28,12	5,94	

Tricloroacetato potassico.

$C_2Cl_3HO_2$	KOH	$C_2Cl_3HO_2+KOH$	$C_2Cl_3O_2K$	H_2O
51,42	12,80	59,82	51,42	8,40

Solfato potassico (Valori tolti dal lavoro di Rohland).

H_2SO_4	2 . KOH	H_2SO_4+2KOH	K_2SO_4	Diff.	H_2O
22,60	25,60	48,20	32,82	15,38 : 2 =	7,69

Solfato sodico.

H_2SO_4	2 NaOH	$H_2SO_4+2NaOH$	Na_2SO_4	Diff.	H^2O
22,60	19,20	41,80	26,33	15,47 : 2 =	7,71

Dalle esperienze da me fatte risulta che per l'acido solforico non si hanno differenze marcate nei poteri rifrangenti delle diverse soluzioni, tanto nel caso che esse non sieno affatto dissociate, quanto nel caso che esse lo sieno in gran parte: nè si possono prendere in considerazione le soluzioni diluitissime, perchè per gli errori d'osservazione, inevitabili coi soliti mezzi esperimentali, si può giungere a risultati ben diversi dai veri.

A dimostrazione d'un tal fatto confronto due soluzioni di acido solforico, in ognuna delle quali venne determinato due volte e la concentrazione e l'indice di rifrazione e il peso specifico.

La prima soluzione per la concentrazione mi dava in una determinazione il valore di 42,3813 %, nella seconda determinazione il valore 42,2353, perciò una differenza di 0,1460.

Nella seconda soluzione, avevo per la concentrazione, nella prima determinazione, 1,7843 %, nella seconda 1,7698 %, differenza di 0,0145.

Ora se in questi valori trovati esperimentalmente faccio entrare delle differenze che entrano negli errori d'osservazione, si vede che mentre nelle concentrazioni più forti questi errori modificano di pochissimo i valori finali, nelle soluzioni diluite le stesse differenze portano variazioni assai grandi nei risultati.

Voglio mettere in evidenza un tal fatto col considerare le suaccennate soluzioni, nella più concentrata delle quali prendo per la concentrazione il valore ottenuto nella seconda determinazione e questa variante porta una differenza di 0,03 nel potere rifrangente molecolare: se in questa stessa soluzione faccio variare di 0,0005 il peso specifico, nel potere rifrangente molecolare ho una differenza di 0,05; e finalmente se faccio variare l'indice di rifrazione di uno nella quarta decimale, nel potere rifrangente molecolare ho una differenza di 0,02.

Complessivamente la differenza è di 0,10.

Se poi faccio entrare le stesse varianti nella soluzione di piccola concentrazione, cioè, per i valori della prima determinazione la concentrazione della seconda (differenza di 0,0145), si ottiene nel potere rifrangente molecolare una differenza di 0,18; se poi si fa variare il peso specifico di 0,0005, nel potere rifrangente molecolare si ha una differenza di 0,68, e finalmente facendo variare l'indice di uno nella quarta decimale si ha una differenza nel po-

tere rifrangente molecolare di 1,03. Sommando insieme tutti questi errori che stanno nei limiti dell'esattezza, che si raggiunge coi soliti mezzi esperimentali, si può avere nel risultato finale una differenza di 1,89.

In base a questi fatti non posso prendere in considerazione i valori ottenuti nelle soluzioni molto diluite dalle quali si dedurrebbe la differenza di circa 2,2 che dovrebbe essere il valore dell'idrogeno ione, cioè la differenza fra l'acido dissociato e quello non dissociato.

Stabilito il fatto che l'idrogeno ione abbia per la rifrazione atomica un valore maggiore del doppio dell'idrogeno non allo stato di ione, le differenze si dovrebbero rendere molto evidenti fra le massime concentrazioni e le più deboli, senza arrivare a concentrazioni minime, tanto più quando si tratta di un acido bibasico già molto dissociato a forti concentrazioni e quasi completamente dissociato in soluzioni diluite

Per l'acido cloridrico coll'aumentare il grado di dissociazione si hanno dei valori di piccolo e progressivo aumento fino ad ottenere fra i valori estremi una differenza di 0,4; ma ammettendo che l'idrogeno ione conservi costantemente un valore di 2,2, coll'aumentare della dissociazione si dovrebbero determinare nel potere rifrangente molecolare delle differenze molto maggiori e dovrebbe esistere un rapporto sempre costante fra la dissociazione e l'aumento del potere rifrangente molecolare dell'acido, e perciò un valore molto maggiore di quello trovato esperimentalmente che è di circa 0,4.

Prendendo in considerazione due soluzioni di acido cloridrico in cui nella prima sono disciolti grammi 36,5 di acido in 100 cc. di acqua, soluzione in cui vi è il 17,39 % di acido dissociato; nella seconda in cui grammi 3,65 di acido cloridrico sono disciolti in 100 cc. di acqua, soluzione in cui c'è 80,58 % di acido dissociato, secondo la teoria si dovrebbero avere, nei rispettivi poteri rifrangenti molecolari, per l'acido cloridrico i valori 11,52 non dissociato e 13,72 per l'acido dissociato, valore che sarebbe rappresentato da quello dell'acido non dissociato più 2,2.

Introducendo nelle due soluzioni i valori dell'acido cloridrico dissociato e di quello non dissociato si avrebbe nella prima

$$\frac{17,39 \times 13,72 + 82,61 \times 11,52}{100} = 12,00$$

nella seconda

$$\frac{80,58 \times 13,72 + 19,42 \times 11,52}{100} = 13,29$$

perciò nel peso molecolare fra la concentrazione di 36,5 % e quella di 3,65 % si dovrebbe avere una differenza di 1,3 in più, che dovrebbe crescere poi col crescere della diluizione.

Per l'acido nitrico si osserva coll'aumentare della diluizione un aumento progressivo molto più marcato che per l'acido cloridrico, ma anche in questo caso, fra il valore dell'acido nitrico non dissociato, espresso dal numero 16,52, determinato dal Brühl, e dal valore dell'acido nitrico completamente dissociato, dovremmo avere $16,52 + 2,2 = 18,72$ cifra da me ottenuta solo nel caso di soluzioni diluitissime, cioè di quelle, per le quali gli errori esperimentali possono influire molto sui risultati finali.

Prendendo in considerazione due soluzioni, una di acido nitrico al 47,09 % in cui il grado di dissociazione è rappresentato dal numero 17,70 %, e una seconda dal 5,33 % in cui il grado di dissociazione è del 90,00 % abbiamo i seguenti valori:

$$\frac{17,70 \times 18,09 + 82\,30 \times 16,52}{100} = 16,79$$

nella seconda

$$\frac{90,00 \times 17,76 + 10,00 \times 16,52}{100} = 17,93$$

in questo caso fra la concentrazione di 47,09 e quella di 5,33 si dovrebbe avere una differenza di 1,59, mentre esperimentalmente si ebbe un valore di 1,14 che si avvicina di più che negli altri casi a quello che farebbe prevedere la teoria.

Per l'acido tricloroacetico troviamo una differenza di 0,55 fra la soluzione dell'acido poco dissociato e quella dell'acido dissociato per quasi tre quarti, ma siamo ben lontani dal rilevare un rapporto costante fra il grado dissociazione e il potere rifrangente, poichè essendo 2,2 il valore supposto dell'idrogeno ione fra le due soluzioni, ed essendo una poco dissociata e l'altra dissociata per

tre quarti dovremmo trovare una differenza molto maggiore di quella trovata.

Per l'acido fosforico che è poco dissociato, troviamo nei poteri rifrangenti molecolari delle sue soluzioni differenze più piccole che per gli acidi sopra accennati, e fra la soluzione al 55 % e quella al 16 % troviamo una differenza di 0,27.

Per l'acido fosforoso che si può ottenere molto più dissociato che l'acido fosforico, fra una soluzione al 73 % e una al 26 % troviamo una differenza 0,36.

Per l'acido fluoridrico, per l'acido acetico e per l'acido propionico, acidi tutti pochissimo dissociati, nelle rispettive soluzioni furono trovate delle differenze assai piccole nei poteri rifrangenti molecolari e precisamente per l'acido fluoridrico una differenza di 0,03, per l'acido acetico una differenza di 0,26 fra la massima e la minima concentrazione, e finalmente per l'acido propionico una differenza di 0,25.

Dalle esperienze su questi acidi, e specialmente su quelli forti, si deve concludere come l'ipotesi di Le Blanc e Rohland, che all'idrogenione spetti refrazione doppia che all'idrogeno neutro non è giustificata. Quest'ipotesi non è tratta già in base ad osservazioni su acidi progressivamente scissi, come nel nostro caso, ma basandosi sulla considerazione che tra gli equivalenti di rifrazione di acidi poco dissociati e dei loro sali quasi interamente ionizzati c'era una differenza costante e che tale differenza era minore paragonando sali di acidi forti coi loro acidi e cioè tanto minore quanto maggiore la dissociazione.

Che la differenza trovata da Le Blanc tra sale ed acido dello stesso anione debole sia costante è indubitato, ma si può obbiettare che le concentrazioni esaminate dall'autore furono assai poche. D'altra parte in nessun caso gli acidi forti presentano col progredire della dissociazione, da un valore minimo alla quasi totale scissione, differenze che si avvicinino a quelle che dovrebbero aversi secondo il Le Blanc, a meno che, ed anche ciò vale solo in qualche caso, non si vogliano considerare diluizioni fortissime, dove gli errori sperimentali mascherano il vero andamento delle osservazioni.

Per gli acidi deboli le variazioni degli equivalenti di rifrazione

sono minori, ma non certo tali da prevedere un accordo con l'ipotesi di Le Blanc.

Per le deviazioni così irregolari dalla legge additiva si potrebbe a egual diritto assumere una variazione nella rifrazione del radicale negativo, quando funge da anione o meno, cosa a cui accenna pure il Le Blanc, ma che dice inverosimile dati i casi di regolarità.

Un'influenza del solvente può certo essere invocata, come l'intervento di altri fattori quali le variazioni della densità, dovute ad elettrostrizione, ma di ciò parleremo più oltre.

Passando ora a considerare le basi, i valori trovati per l'idrato potassico sono sufficientemente costanti.

Anche Le Blanc del resto trovò che non c'è alcuna ragione per attribuire all'OH ione una refrazione maggiore che all'OH neutro.

Per l'idrato potassico vengono dati altri due valori a temperature più elevate e che mostrano l'ingente influenza della temperatura, influenza che si porta specialmente sul valore di *d*.

Per l'ammoniaca si osservano le stesse cose: la formula in μ^2 dà valori più costanti.

Esaminando i sali studiati, per essi, in generale, varia poco l'equivalente di refrazione con la concentrazione; nel nitrato potassico abbiamo un sensibile aumento con la diluizione; nel cloruro potassico invece quasi costanza, specie con la formola di Gladstone; l'acetato potassico dà invece valori costanti.

Nell'ultima tabella si trova calcolata, mediante i valori ottenuti per gli acidi e le basi, la refrazione molecolare dell'acqua che si forma pel fatto della neutralizzazione.

Questo valore, che dovrebbe essere costante, e cioè refrazione acido + refraz. base = refraz. sale + refraz. acqua, se si verificasse un'andamento completo di additività, è invece assai poco regolare. Per gli acidi forti, HNO_3 . HCl . H^2SO^4 . $CCl^3.COOH$ con basi forti NaOH e KOH, varia da un minimo di 7.71, nella formazione del solfato sodico, ad un massimo di 8,40 nella formazione del tricloroacetato potassico, mentre per la base debole NH^3 con HNO^3 ha il valore 5.97, che si conserva per la formazione dell'acetato potassico.

Nè questo fatto può invocarsi a prova della maggiore refrazione dell'H-ione, poichè, se nella formazione di acetato potassico siamo in presenza di un acido poco dissociato, nel caso di HNO^3 e NH_3, l'acido nitrico è ben forte.

Da questi dati sperimentali, che, se non del tutto nuovi, completano almeno molti degli esistenti, non si può certo venire ad una conferma delle vedute di Ostwald e Le Blanc secondo cui le irregolarità di comportamento rispetto la refrazione, per gli elettroliti sarebbero spiegate con la dissociazione.

Per trarre conclusioni sicure sugli influssi costitutivi nelle soluzioni bisognerebbe studiare, e certo sarebbe di interesse, una estesa serie di sali, acidi e basi nei più svariati solventi dissocianti od associanti. Il lavoro di Rudolphi sulla refrazione molecolare del cloralio idrato in acqua, alcool e toluolo, e quello più completo e recentissimo dello Zoppellari, mostrano le enormi deviazioni che può portare la natura del solvente, deviazioni per cui invano si può invocare la teoria della dissociazione elettrolitica: i valori trovati p. es., pel cloralio in acqua e alcool differiscono assai poco mentre i poteri ionizzanti di questi solventi sono assai diversi, ed il Rudolphi è indotto a dire: Vor der Hand ist daher Kein Grund vorhanden, abweichende Resultate durch Dissociationsvorgänge zu erklären (1).

Ma c'è di più: la solita formula di Landolt suppone che pel fatto della soluzione non si abbia variazione di volume, ora invece è noto che variazioni fortissime si verificano negli elettroliti in causa ad elettrostrizione, variazioni non sempre regolari, sempre rilevanti.

Questo fatto fu messo in rilievo dalle complete ricerche di Dijken sulla refrazione di soluzioni diluite, fatte col rigore del metodo differenziale (2).

Dijken è venuto alla conclusione che se si prende come misura

(1) M. Rudolphi, Die Molekularrefraktion fester Körper in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln, Ravensburg, 1901, pag. 54.

(2) Zeitschr. f. phys. Chem., *24*, pag. 81.

della refrazione molecolare la differenza degli indici di refrazione della soluzione e dell'acqua per 1 gr. mol. per litro $\left(\frac{m\gamma}{p} = \frac{n - n_0}{\frac{m}{p}}\right)$ risulta essa non è una proprietà additiva ma costitutiva; se invece si considera la formula $m\,R = \frac{m\gamma}{p} \cdot 10^3 + {}^1/_3\,\varphi$ (dove φ è il volume molecolare), la quantità $m\,R$, specie se calcolata in base alla formula di Lorentz, rimane quasi costante, cioè gli influssi costitutivi si fanno valere solo sul volume molecolare, che varia negli elettroliti diminuendo fortemente in causa ad elettrostrizione. Le variazioni di $\frac{m\gamma}{p}$ e di φ avvenendo in senso contrario si compensano si ha costanza di $m\,R$, espressione che sarebbe consigliabile di impiegare.

Questi risultati trovarono poscia conferma nei recenti lavori di Chénéveau (1). Questo autore separa l'azione del sale sull'indice n della soluzione, con l'ipotesi che $(n - 1)$ sia somma di due termini uno $n_s - 1$ proveniente dal sale sciolto, l'altro $n_e - 1$ proveniente dall'acqua di soluzione ed ammettendo che si possa calcolare « l'indice attuale dell'acqua nella soluzione » dal volume che essa allora occupa. $\Delta = n - n_e = n_s - 1$ rappresenta la parte dovuta al corpo disciolto e costruendo curve con Δ come ordinate e la concentrazione come ascisse, si ha in generale una retta. Dal che egli conclude che la refrazione di soluzioni è fondamentalmente una proprietà additiva, indipendente dallo stato di ionizzazione del corpo disciolto e dagli idrati che poterono formarsi in soluzione.

A questi medesimi risultati erano giunti tredici anni or sono Nasini e Costa (2) a proposito della refrazione dell'acido solforico: « il potere rifrangente si risente ben spesso assai poco di cambiamenti anche profondi: l'idrogeno e lo zolfo unendosi per dare l'idrogeno solforato mantengono le loro costanti ottiche! Nessuna

(1) Sur l'indice de réfraction des solutions, Compt. rend., 138, pag. 1483 (1904); *ibid*, pag. 1578.

(2) Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo, Roma, 1891.

meraviglia quindi che, in alcuni casi, lo stato di dissociazio elettrolitica non le faccia variare affatto ».

Concludendo: le soluzioni acquose di composti elettrolitic mente dissociati presentano refrazioni molecolari il più spesso vianti da quelli prevedibili per legge additiva; che, dimostra insussistente l'ipotesi di Le Blanc sul valore speciale della ref zione dell'idrogenione, non si hanno dati sufficienti per spiega il comportamento costitutivo, che ad ogni modo è da attribuire cause estranee, influenti sulla refrazione dei gruppi o degli aton come variazioni di volume intervenenti nella soluzione di cor ionizzati e influenza del solvente: in riguardo alla dissociazio elettrolitica o essa non ha di per sè influenza sulla rifrazione pure avendola, altre cause perturbatrici, come l'azione del solven le variazioni di volume, impediscono che si possa vedere il nes tra la dissociazione stessa e i cambiamenti nel potere rifrangen

È da augurarsi che ulteriori studi su composti dissociabili no in svariati solventi e l'adozione di formule, pel calcolo del refrazione di soluzioni, più sicure di quelle del Landolt, porti luce in questo campo così poco certo.

Padova, Istituto di Chimica generale dell'Università, Settembre 1904.

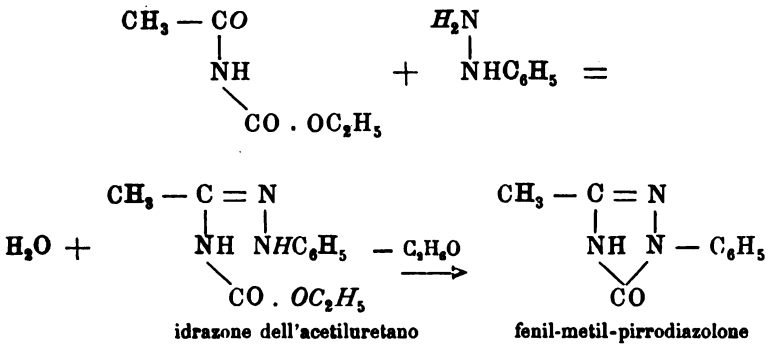
Condensazione della fenacilanilina con alcuni cloro-ete

Nota di C. MASELLI.

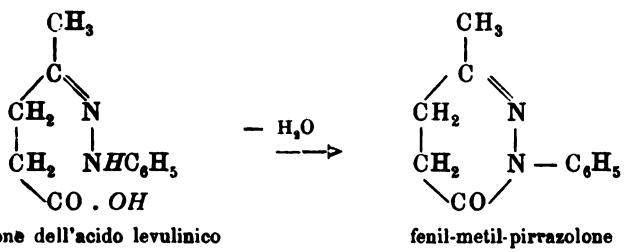
(Giunta il 15 dicembre 1904).

Per ottenere i derivati pirrodiazolonici, Andreocci prepa l'idrazone degli αimido-βcheto-acidi e, tenuto conto delle proprie dell'acetiluretano e del suo comportamento analogo a quello de l'etere acetacetico, dimostrò che la reazione tra fenilidrazina e acetiluretano avviene secondo lo schema seguente [1]:

[1] Andreocci, *Sui derivati del pirrodiazolo e del pirrazolo e sulla sintesi del pirrodiazolo.* Ricerche eseguite nell'istituto chimico della R. Università di Roma, anno 1890-91, pag. 384.



Considerando ora la facilità con la quale gli idrazoni dei hetoacidi perdono una molecola di acqua, dando origine a comsti eterociclici [1]:



voluto tentare se partendo dalla fenilidrazina e da γ-chetoacidi la cui catena si contenga un atomo di azoto, si potesse pervee a derivati dell'α-triazina.

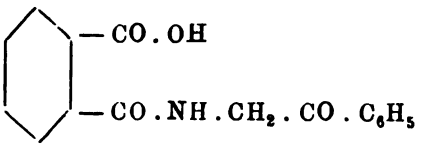
I prodotti scelti all'uopo furono gli acidi aceturico ed ippurico, la supposizione che il gruppo carbonilico legato all'azoto possese proprietà chetoniche, conformemente a quanto si verifica l'acetiluretano. I numerosi tentativi fatti allo scopo ebbero tutti to negativo, non ostante siano state anche seguite scrupolosamte le indicazioni date dall'Andreocci per la preparazione dellrazone dell'acetiluretano.

Sarebbe stato altresì opportuno tentare la formazione di tali mposti eterociclici partendo dagli αimido-γcheto-acidi, fra i termi più semplici dei quali sarebbe l'*acetonil-uretano*.

$$CH_3 . CO . CH_2 . NH . CO . OC_2H_5$$

[1] Ach, Annalen der Chemie, 253, 44.

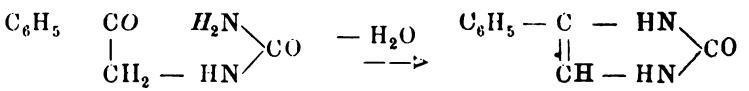
La bibliografia chimica però non registra composti di questa natura, fatta eccezione dell'acido fenacil-aminoftalico [1]:



il cui idrazone non si presta alla formazione di composti ciclici.

Si è proceduto quindi alla preparazione di questi prodotti che avrebbero costituito il punto di partenza delle nuove ricerche. Qui appresso si descrivono appunto i tentativi fatti.

Acido fenacil-amino carbonico: $C_6H_5 . CO . CH_2 . NH . CO\ OH$. — Si tratterebbe di un isomero dell'acido ippurico finora sconosciuto, di cui non è stata ancora isolata l'amide corrispondente, la *fenacil-urea*, della quale si ammette soltanto la genesi nella reazione che ha luogo fra cloridrato di fenacilamina e cianato potassico, in presenza di acido cloridrico [2]. In tali condizioni, con eliminazione di acqua, si ha chiusura dell'anello e formazione del fenilimidazolone:



fenacil-urea — fenil-imidazolone

Ne parimenti si conosce l'etere etilico, il *fenacil-uretano*, e i tentativi fatti per prepararlo secondo il metodo comune, dal sodio uretano e bromuro di fenacile, ebbero esito negativo. Tale risultato trova spiegazione nel comportamento del bromuro di fenacile: è noto infatti che esso non dà prodotti di condensazione con la sodio-formanilide e la sodio-acetanilide, mentre queste reagiscono normalmente, oltre che con l'etere clorocarbonico, anche con alcuni eteri di acidi grassi alogenati, quali l'etere cloroacetico e quello α bromopropionico [3], ove l'alogeno, come nel bromo-acetofenone, sta

(1) Godeckemeyer. Ber. d. deut. chem. Gesellsch., XXI, 2686.
(2) Rupe. Ber. d. deut. chem. Gesellsch., XXVII, 582; XXVIII, 251.
(3) Paal e Otten, Ber. d. deut. chem. Gesellsch., XXIII, 2589.

legato al gruppo — CH_2 . CO . R. D'altra parte è stato dimostrato che gli alogeno-eteri Cl . CH_2 . CO . OR in presenza di sodio-uretano forniscono composti del tipo $C_2H_5O.CO.NH—CH_2.CO.OR$ [1]

Inoltre, riscaldando verso 150° i sali potassici degli imido-acidi (succinimide, ftalimide, saccarina) con la quantità calcolata del bromoacetofenone, si ha bromuro di potassio e il fenacilderivato corrispondente [2]:

$$\begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix}\!\!>N - CH_2 . CO . C_6H_5 ;$$

il bromoacetofenone invece non reagisce affatto nè col feniluretano, nè con l'acetiluretano, ove pure l'idrogeno imidico ha funzioni metalliche.

È pure da notare la mancata condensazione del bromoacetofenone col cianato potassico od argentico; in entrambi i casi tutto il bromo-chetone rimane inalterato. Tale comportamento richiama quello dell'epicloridrina, la quale reagisce è vero col cianato potassico, ma nel prodotto che ne risulta si contiene ancora l'alogeno.

Da ultimo, non potendo far reagire l'etere clorocarbonico con la fenacilamina, perchè oltremodo instabile, tanto che finora non s'è riusciti ad isolarla allo stato puro anche operando fuori il contatto dell'aria, ho cercato di preparare un derivato del fenacil-uretano per mezzo di uno dei prodotti monosostituiti della predetta base e precisamente della fenacil-anilina: $C_6H_5 . CO . CH_2 . NH . C_6H_5$. Questa si altera se riscaldata a 100° o tenuta in essiccatore su acido solforico, ma peraltro convenientemente trattata, entra in reazione coi cloruri acilici e nel posto dell'idrogeno imidico si sostituisce il radicale acido [3].

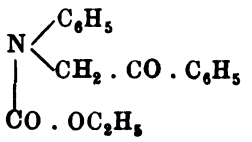
Si riesce così a condensare la fenacilanilina con gli eteri clorocarbonico e cloro-ossalico, ottenendo i derivati (sostituiti nell'idrogeno imidico) del fenacil-uretano e del fenacil-ossametano.

[1] Kraft, Ber. d. deut. chem. Gesellsch., XXIII, 2783.

[2] Cfr. Gódeckemeyer, Ber. d. deut. chem. Gesellsch., XXI, 2686; Eckenroth, Klein, Ber. d. deut. chem. Gesellsch., XXIX, 331.

[3] Möhlau, Ber. d. deut. chem. Gesellsch., XXV, 2470.

Fenil-fenacilureiano.



Si prepara riscaldando le quantità equimolecolari di fenacilanilina ed etere clorocarbonico sciolto nel benzolo od altro solvente anidro, fino a cessato sviluppo di acido cloridrico. A reazione finita, distillato il solvente, rimane un olio giallo, insolubile nell'acqua ma solubile in tutti i comuni solventi; riscaldato, anche a pressione ridotta, non distilla e in parte si decompone, manifestando l'odore caratteristico degli isonitrili. Lasciato per qualche tempo all'aria, lentamente si solidifica e basta ricristallizzare un paio di volte nell'etere petrolico che distilla da 70° a 80°, per avere il prodotto puro, sotto forma di lunghi prismi incolori, trasparenti, o di piccoli prismi raggruppati a forma di ciuffetti, a seconda della concentrazione della soluzione.

Il nuovo prodotto, che si ottiene con rendimento quasi teorico, si fonde a 66° senza decomposizione ed all'analisi ha dato i seguenti risultati:

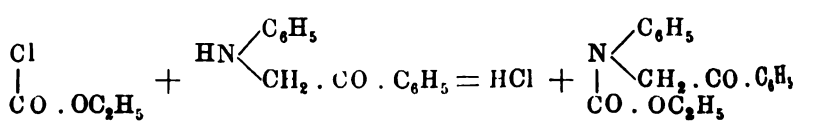
I. Gr. 0,2574 di prodotto fornirono gr. 0,6808 di anidride carbonica e gr. 0,1380 di acqua;

II. Gr. 0,2724 di prodotto fornirono cmc. 12,40 di azoto, alla temperatura di 25°,5 e alla pressione di 759 mm.;

donde in 100 parti si ha:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{17}O_3N$
C	72,13	72,08
H	5,95	6,00
N	5,05	4,94

La reazione può essere rappresentata dalla seguente equazione:



Il fenil-fenaciluretano si può ancora preparare direttamente sciogliendo a caldo la fenacilanilina in un eccesso di etere cloro-carbonico, o mescolando a freddo le due sostanze sciolte in etere anidro. In quest'ultimo caso l'acido cloridrico che si libera nella reazione lascia separare una parte dell'amina sotto forma di cloridrato:

$$2C_6H_5 . CO . CH_2 . NH . C_6H_5 + Cl . CO . OC_2H_5 =$$

$$= C_6H_5 . CO . CH_2N(C_6H_5) . CO . OC_2H_5 + C_6H_5 . CO . CH_2 \; NH . HCl$$

Dal fenil-fenaciluretano non si riesce a preparare l'idrazone corrispondente, sia riscaldandolo con la quantità equimolecolare di fenilidrazina in soluzione eterea, alcoolica od acetica, sia bollendolo per un tempo variabile con cloridrato di fenilidrazina e acetato sodico in soluzione acquosa alcoolica.

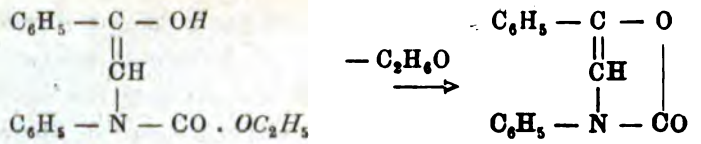
Riscaldando il fenil-fenaciluretano al disopra del suo punto di fusione e precisamente verso 180°, fino a cessato sviluppo gassoso, la massa fusa col raffreddamento subito si solidifica e purificata nel benzolo e con nero animale, si ottiene in piccoli aghi bianchi lucenti che si fondono a 171° senza decomposizione. All'analisi si hanno numeri che conducono alla formola $C_{15}H_{11}O_2N$; infatti:

I. Gr. 0,2504 di prodotto diedero gr. 0,6980 di anidride carbonica e gr. 0,1062 di acqua;

II. Gr. 0,2486 di prodotto diedero cmc. 13,20 di azoto alla temperatura di 25° e alla pressione di 758 mm.;
donde in 100 parti, si ha:

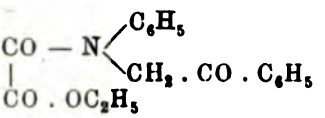
	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{11}O_2N$
C	76,02	75,94
H	4,71	4,6[illegible]
N	5,90	5,90

Questa sostanza si deve considerare come il *difenil-ossazolone* che si è generato dal prodotto primitivo per eliminazione di una molecola di alcool:



Questo lattone si ottiene anche per prolungata ebollizione del fenil-fenaciluretano con un eccesso di potassa alcoolica. Tanto nell'un modo di preparazione, come nell'altro, insieme all'ossazolone si ha produzione d'isonitrile, per effetto di una profonda decomposizione dell'uretano impiegato.

Fenil-fenacilossametano



Se la fenacilanilina si fa reagire coll'etere cloro-ossalico nelle condizioni precedentemente descritte, si ottiene un olio bruno-scuro, solubile nei comuni solventi, insolubile in acqua; lasciato a sè all'aria, dopo qualche giorno si solidifica completamente. Il rendimento è quasi quantitativo.

La massa solida è discretamente solubile a caldo in etere petrolico, dal quale per raffreddamento si separa in piccoli prismi bianchi, di aspetto setaceo, fusibili a 90° senza decomposizione. All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2076 di prodotto diedero gr. 0,5306 di anidride carbonica e gr. 0,1081 di acqua;

II. Gr. 0,3261 di prodotto diedero cmc. 13,20 di azoto, alla temperatura di 23° e alla pressione di 762 mm.;

donde in cento parti, si ha:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{17}O_4N$
C	69,70	69,45
H	5,79	5,46
N	4,57	4,50

Si tratta cioè del fenil-fenacilossametano e l'andamento della reazione può essere espresso dalla seguente eguaglianza:

$$\begin{array}{l} CO.Cl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + HN\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown CH_2.CO.C_6H_5 \end{array} = HCl + \begin{array}{l} CO - N\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown CH_2.CO.C_6H_5 \end{array} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Riscaldando il fenil-fenacilossametano verso 200°, dalla massa fusa si sprigionano bollicine gassose; quando tale sviluppo è cessato, rimane un olio resinoso. Se il riscaldamento s'interrompe dopo circa mezz'ora e il prodotto fuso si scioglie a caldo nella più piccola quantità possibile di benzolo, col raffreddamento si separano, in piccolissima quantità, prismi gialli fusibili a 205° con viva decomposizione, mentre la maggior parte del prodotto inalterato rimane disciolta. Come nel caso precedente, anche qui si genera forse il lattone del fenil-fenacilossametano; ma non mi è stato possibile nelle diverse operazioni riunire una quantità di prodotto tale da poterne fare l'analisi. Questo scarso rendimento si potrebbe spiegare col fatto che nelle condizioni su esposte per ottenere il nuovo prodotto, dovendo riscaldare quello da cui si parte intorno alla temperatura di 200°, molto vicina all'altra di decomposizione del prodotto stesso, gran parte di esso venga a distruggersi man mano che si genera.

***

Com'è noto, i γ-chetoacidi hanno la proprietà di dare i lattoni e sotto questo riguardo il fenil-fenaciluretano si comporta come un γ-chetoacido; però dai β-imido-γ-chetoacidi finora non sono stati ottenuti i lattoni, nè gli idrazoni rispettivi. Per giustificare quest'ultimo caso si ammette generalmente che il gruppo carbonilico trovandosi legato all'azoto, non abbia a possedere una spiccata proprietà chetonica; ma d'altra parte è bene osservare che lo stesso non avviene per gli α-imido-β-chetoacidi, tant'è vero che si è riusciti, ad esempio, a condensare l'acetiluretano con la fenilidrazina.

Ma negli α-imido-γ-chetoacidi, il gruppo carbonilico che si trova legato d'ambo i lati ad atomi di carbonio, dovrà necessariamente possedere proprietà chetoniche e la mancata condensazione del fenil fenaciluretano con la fenilidrazina non può da sola servire a dimostrare il contrario, inquantochè si deve piuttosto ammettere che sia il gruppo fenilico legato all'azoto che ostacoli la formazione

dell'idrazone. E questa spiegazione trova riscontro nel fatto che anche all'Andreocci non fu possibile condensare la fenilidrazina col metil acetil-uretano, ove l'idrogeno imidico è sostituito dal metile.

Se sarà dato di preparare il termine più semplice degli α-imidi γ-chetoacidi, è da sperare sicuramente di ottenerne l'idrazone e di questo pervenire, con molta probabilità, ai derivati triazinici.

Roma, Laboratorio chimico della Sanità pubblica, novembre 1904.

Elettrolisi delle imidi.

Nota di ERNESTO PANNAIN.

I prodotti, che si ottengono facendo passare la corrente elettrica attraverso soluzioni di composti organici, hanno origine, in maggior parte, per azioni secondarie ed è perciò che non sempre i risultati corrispondono alle previsioni.

I sali degli acidi organici, al pari di quelli degli acidi minerali, sottoposti alla elettrolisi vengono scissi nei propri ioni: il metallo viene trasportato al catodo e il radicale acido all'anodo.

E sono precisamente le reazioni secondarie, che hanno luogo all'anodo che destano interesse: talora gli anioni reagiscono con l'acqua della soluzione ripristinando l'acido e liberando ossigeno, proprio come avviene per la maggior parte degli acidi minerali, tal altra gli anioni reagiscono tra di loro, eliminando anidride carbonica e dando origine a idrocarburi saturi, olefine o eteri [1].

La maggiore diluizione della soluzione, la debole densità di corrente e l'aumento di temperatura favoriscono il ripristinamento dell'acido, mentre al contrario se la soluzione è concentrata e la densità di corrente forte, evitando l'aumento di temperatura ha luogo di preferenza la reazione tra gli anioni.

Se è possibile, variando le condizioni dell'esperienza, evitare la reazione tra gli anioni e l'acqua e determinare unicamente quella tra i soli anioni, non si riesce ad ottenere che si formi a

(1) Lieb. Ann., 64, pag. 339; 69, pag. 261; Z. f. El. chem., 3, pag. 42; Ann. Ch. Ph., (4) 14, pag. 157; (5) 17, pag. 289; Gazz. chim. ital., 13, pagg. 22 e 28.

imento piuttosto l'uno che l'altro dei prodotti cui queste rea-
i possono dare origine.

La formazione dell'idrocarburo saturo o dell'etere o dell'olefina
nde unicamente dalla natura chimica dell'acido sottoposto alla
trolisi e dalla stabilità dei prodotti che si ottengono dagli anioni,
eliminazione di anidride carbonica.

Così, per esempio, l'acido acetico dà come prodotto principale
no [1]:

$$CH_3 . COOM = M + CH_3COO -$$

$$2CH_3 . COO - = 2CO_2 + CH_3 - CH_3$$

cido-propionico, invece del butano normale, dà l'etilene [2]:

$$CH_3 . CH_2 . COOM = M + CH_3 . CH_2 . COO -$$

$$2CH_3CH_2 . COO - = CO_2 + CH_3CH_2COOH + CH_2{=}CH_2$$

l'acido succinico dà esso pure etilene:

$$\begin{matrix} CH_2 & COOM \\ | & \\ CH_2 . & COOM \end{matrix} = M_2 + \begin{matrix} CH_2 . & COO - \\ | & \\ CH_2 . & COO - \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2 . & COO - \\ | & \\ CH_2 . & COO - \end{matrix} = 2CO_2 + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

mentre l'acido tricloracetico, pur producendo traccie di etano esa-
clorurato, forma, a preferenza, etere metilico triclorurato dell'acido
tricloroacetico [3]:

$$CCl_3 . COOM = M + CCl_3 . COO -$$

$$2CCl_3 \; COO - = CO_2 + CCl_3 . COO . CCl_3$$

Importante è il tipo di elettrosintesi di Crum Brown e Wal-
ker [4] per la preparazione degli acidi bicarbossilici a numero pari

(1) Lieb. Ann., 69, pag. 279; Journ. prakt. Chem. (2), 4, pag. 46.
(2) Pogg. Ann. Phys. Ch., II, 37, pag. 430.
(3) Bul. (2), 9, pag. 304; Lieb. Ann., 131, pag. 84.
(4) Journ. prakt. Chem., 47, pag. 104; 55, pag. 502; 58, pag. 121.

di atomi di carbonio. Esse trovano naturale spiegazione nel fatto che i gruppi carbossili eterificati non partecipano alla elettrolisi [1], quindi i monoeteri degli acidi bicarbossilici, sottoposti alla azione della corrente elettrica, devono comportarsi precisamente come acidi monocarbossilici e gli anioni, reagendo fra di loro, formano di preferenza gli eteri degli acidi bibasici avendo, nella catena, un numero di atomi di carbonio uguale al doppio meno due di quello dell'acido elettrolizzato.

W. von Miller e J. Hofer [2] trovarono che sottoponendo alla elettrolisi soluzioni che contengono contemporaneamente i sali potassici di un acido monocarbossilico e del monoetere d un acido bicarbossilico, gli anioni dei due acidi perdono anidride carbonica e i due residui si saldano, formando l'etere dell'acido monocarbossilico con un numero di atomi di carbonio pari alla somma di quelli dei due acidi elettrolizzati diminuita di due unità.

Così, per esempio, da una soluzione di acetato potassico e di succinato etilpotassico si perviene all'etere etilico dell'acido butirrico [3]:

$$CH_3 . COOM + \begin{array}{l} CH_2 . COOM \\ | \\ CH_2COOEt \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 . COOEt \end{array} + 2M + 2CO_2$$

Queste reazioni secondarie che hanno luogo all'anodo tra gli anioni degli acidi della serie grassa non si verificano nelle elettrolisi degli acidi della serie aromatica, i quali si comportano in tutto come gli acidi minerali: coi sali dell'acido benzoico e dell'acido ftalico, per esempio, al catodo si separa il metallo e all'anodo si ripristina l'acido.

Ben diverso è il risultato che si ottiene sottoponendo all'azione della corrente elettrica quei composti organici, i quali, pur non contenendo il gruppo carbossilico, si comportano come acidi e danno sali per sostituzione di un atomo di idrogeno con un metallo.

Anche questi sali vengono scissi dalla corrente elettrica nei

(1) Lieb. Ann., 261, pag. 107 ; 274, pag. 41.
(2) Liebig Ann., 99, pag. 65.
(3) Ber., 27, pag. 461 ; 28, pag. 2427.

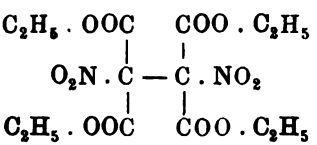
oro ioni: il metallo viene trasportato all'anodo e i radicali acidi all'anodo dove a due a due si accoppiano. Così il Mulliken [1] ottenne:

1° dall'etere sodiomalonico, l'etere dell'acido etantetracarbonico;

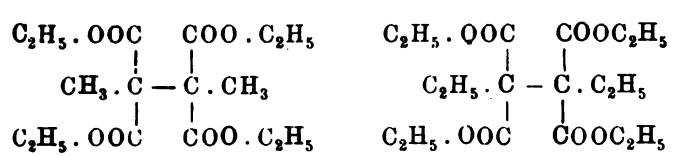
2° dall'etere metantricarbonico, l'etere dell'acido etanesacarbonico;

3° dall'acetilacetone il tetracetiletano.

Questa classe di elettrosintesi fu poi molto estesa dal Wems [2] e in seguito Ulpiani e Gasparini [3] dal sale ammonico dell'etere nitromalonico ottennero l'etere dell'acido etandinitrotetracarbonico



allo stesso modo come il Wems (l. c.) dagli eteri metil e etil sodiomalonici aveva ottenuto gli eteri dimetil e dietiletantetracarbonici.



Il Wems (l. c.) sottopose all'azione della corrente elettrica anche le imidi, ma non ottenne affatto l'accoppiamento degli anioni; col sale sodico della ftalimide e col sale mercurico della succinimide, il metallo venne trasportato al catodo mentre all'anodo si separò la imide inalterata.

I risultati che io ho ottenuti elettrolizzando i sali alcalini delle imidi sono diversi. In queste esperienze neanche a me è stato possibile ottenere l'accoppiamento degli anioni; ho notato però che l'imide non rimaneva inalterata, ma subiva una completa idrolisi trasformandosi nell'acido corrispondente.

(1) Am. Chem. Journ., 15, pag. 525.
(2) Am. Chem. Journ., 16, pag. 569.
(3) Gazz. chim. ital., XXXII, pag. 235.

PARTE SPERIMENTALE.

1) *Elettrolisi della ftalimide.*

La ftalimide fu preparata sciogliendo l'anidride ftalica in ammoniaca, svaporando fino a secchezza e fondendo il residuo fino a che non si sviluppa più acqua [1]. Riscaldando convenientemente sublima la ftalimide purissima. Per azione della potassa caustica se ne ottenne il sale potassico.

Le soluzioni per le elettrolisi furono preparate sospendendo n acqua questo sale ed aggiungendo potassa caustica a goccia a goccia fino a soluzione completa del ftalimidato. Queste soluzioni contenevano in 100 cc. dal 10 al 20 gr. di sale e uno o due cc. di KOH al 20 %.

Come cella elettrolitica fu adoperato un tubo ad H, per tenere in certo qual modo separati il liquido anodico dal catodico; si usarono per elettrodi una lamina di platino a grande superficie al polo positivo e una piccola al negativo. Attraverso il liquido si fece passare una corrente di 12 volt e di 0,15-0,20 amp. con una densità all'anodo di 7-8 ampère per dmq.

Chiuso il circuito, ad entrambi i poli si ha un lento sviluppo di gas. Dopo poco tempo all'anodo comincia a separarsi una sostanza giallastra e il liquido, dapprima alcalino, assume reazione acida e si colora leggermente in bruno; al catodo dove la reazione si conserva alcalina si sviluppa ammoniaca. Mentre la sostanza solida va sempre aumentando la reazione del liquido all'anodo diventa sempre più acida e il colore più scuro e lo sviluppo di ammoniaca al catodo è maggiore

L'elettrolisi si protrae fino a che il liquido catodico, cessato lo sviluppo di ammoniaca, dà anche esso reazione acida: l'elettrolito è tutto colorato in rosso bruno.

La sostanza solida, separata per filtrazione, cristallizza dall'alcool in piccole losanghe bianchissime e splendenti, la cui soluzione acquosa ha reazione acida, precipita con acetato basico di piombo, non precipita con nitrato d'argento; acidificata dà un precipitato cristallino bianco, che all'analisi fu riconosciuto per acido ftalico.

[1] V. Meyer und. P. Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie, II, 1. pag. 586.

La sostanza separatasi durante l'elettrolisi è il sale monopo-
ssico dell'acido ftalico; la determinazione quantitativa del me-
llo diede il seguente risultato:

Per gr. 0,4140 di sostanza si ebbero gr. 0,1761 di solfato po-
ssico.

	Trovato	Calcolato per $C_8H_5O_4K$
Potassio	19,09	19,17

Acidificando l'elettrolito si separa acido ftalico, concentrandolo
invece nel vuoto si depongono grossi cristalli romboidali un po'
bruni, che, cristallizzati dall'alcool, si ottengono perfettamente
bianchi. Anche questi furono identificati per ftalato monopotassico.

2) *Elettrolisi della succinimide.*

A grammi 20 di succinimide, sospesi in 100 cc. di acqua, si
aggiunge idrato potassico fino a reazione alcalina e questa solu-
zione si elettrolizza nelle medesime condizioni di quelle di ftalimi-
dato potassico.

Al passaggio della corrente comincia un lento sviluppo di gas
ad entrambi i poli. Dopo diverse ore la reazione dell'elettrolito
all'anodo diventa acida e al catodo si sviluppa ammoniaca, ma
solo dopo più di 30 ore comincia a separarsi all'anodo una so-
stanza bianca in cristalli rombici riconosciuta per acido succinico;
altro acido succinico si separa acidificando l'elettrolito.

***

Le esperienze qui riportate dimostrano che l'azione della cor-
rente elettrica sulle imidi, nelle suindicate condizioni, può essere
interpretata nel modo seguente:

La corrente elettrica dapprima trasforma l'imide nell'amido-
lo corrispondente:

$$R\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH + H_2O = R\begin{matrix}COOH\\CONH_2\end{matrix}$$

cia questo nel sale monoammonico dell'acido bibasico:

$$R\begin{cases}COOH\\CONH_2\end{cases} + H_2O = R\begin{cases}COOH\\COONH_4\end{cases}$$

il quale viene poi scisso dalla corrente elettrica in ammoniaca, che si sviluppa al polo negativo, e nell'acido al polo positivo.

L'idrolisi dell'amido acido espressa dalla seconda equazione corrisponde al comportamento generale di tutte le amidi sottoposte all'azione della corrente elettrica. Alcune esperienze, che mi riservo di comunicare in seguito, mi hanno dimostrato che non solo le imidi, ma altresì le amidi e i nitrili, in ambiente alcalino vengono idrolizzati per azione della corrente elettrica.

Roma, Laboratorio chimico della Sanità, agosto 1904.

L'azione del cloruro di solforile sul α-metilindol (metilchetol).

Nota di G. MAZZARA e A. BORGO.

(*Giunta l'11 febbraio 1905*).

La formazione di tutti e cinque i cloroderivati pirrolici previsti dalla teoria, dovuta all'azione moderata e graduale del cloruro di solforile, non è stata solamente ricca di interessanti risultati per la chimica del pirrolo, ma faceva prevedere la possibilità di ottenere facilmente per questa via i derivati di clorurazione dell'indol, dello scatol, e del metilchetol.

Ma queste previsioni non si limitano ai composti menzionati; esse hanno confini più estesi.

Il numero delle sostanze che non danno prodotti clorurati, perchè venendo in contatto del cloro o dell'acido cloridrico che si svolge nel processo di clorurazione si decompongono, è ragguardevole e forse maggiore di quelle che si prestano alla clorurazione; quindi noi col cloruro di solforile possiamo legittimamente sperare di trasformare buona parte di queste sostanze, e nominatamente quelle di natura fenolica ed imidica, nei corrispondenti clorode-

rivati, finora sconosciuti, e che si credevano inacessibili alla nostra conoscenza.

Duolci che le condizioni generali di questo Laboratorio e sopratutto la ristrettezza dei mezzi non ci permettono di raccogliere tutta quella abbondante messe che la vastità del campo e la natura arrendevole del cloruro di solforile fanno prevedere; ad ogni modo confidiamo che non ci verrà meno la lena per continuare ad arricchire di nuovi e numerosi dati sperimentali l'importante capitolo della chimica dei prodotti di sostituzione alogenica.

Dalla letteratura chimica risulta che i cloroderivati dei composti indolici o mancano o sono semplicemente rappresentati da qualche termine ottenuto per via indiretta, come ad esemqio dal dicloroindol, preparato da Bayer (1) facendo agire il pentacloruro di fosforo sull'ossi- e sul diossindol.

Traendo profitto di un po' di metilchetol che dobbiamo alla cortesia del Prof. Plancher, abbiamo creduto opportuno di iniziare le ricerche sui composti indolici partendo dal metilchetol, nella speranza di riuscire, colla conoscenza dei suoi cloroderivati, facilmente e con maggior sicurezza a preparare i composti di clorurazione dell'indol; e ciò non tanto per le difficoltà che presenta la natura chimica di questo composto, quanto per quella per noi assai grave, del suo prezzo elevato.

Dell'α-metilindol, come sopra si è detto, non si conosce alcun cloroderivato, ed anzi nessun composto alogenato, se si fa eccezione del Pr. 2 bibromo.α.metilindol bibromurato, preparato da Bruuck (2) facendo agire il bromo in eccesso sopra il metilchetol sciolto in cloroformio. Questo composto però non getta abbastanza luce sui derivati di bromurazione del metilchetol, sia perchè possiede proprietà diverse della sostanza da cui proviene, sia perchè neanco si è sicuri sulla sua composizione, ammettendo in via di supposizione che due atomi di bromo si siano addizionati.

In questa nota preliminare ci proponiamo di esporre i risultati ottenuti facendo agire una molecola di cloruro di solforile sull'α.metilindol.

(1) Berichte der deut. Chem. Gesell., 12, 456.
(2) Ann. d. Chem., 272, 208.

PARTE SPERIMENTALE.

α.metilcloroindol.

$C_8H_4Cl(CH_3)NH$.

In una soluzione raffreddata a 0° di gr. 8 di α.metilindol in gr. 200 di etere perfettamente assoluto si fecero arrivare goccia a goccia, mediante imbuto a chiavetta, ed agitando, gr. 8,5 di cloruro di solforile, quantità corrispondente a una molecola.

Sotto l'azione delle prime goccie del cloruro acido la soluzione si colorò in rosso e rimase tale fino alla fine dell'operazione deponendo sulle pareti un leggiero strato di sostanza resinosa. Dopo un paio d'ore la soluzione venne versata in un imbuto a rubinetto, contenente circa 300 gr. di ghiaccio pesto. Dopo la fusione di quest'ultimo la soluzione, separata dall'acqua, si distillò lentamente a bagno-maria. Il residuo ottenuto venne distillato in corrente di vapore d'acqua, con chè passò una sostanza oleosa che si rapprese ben tosto in cristalli anche nel tubo del refrigerante.

Il prodotto della distillazione, ridistillato in corrente di vapore, e cristallizzato, dopo essere stato bene asciugato, dall'etere di petrolio bollente, si presenta in grandi scaglie bianche madreperlacee e lucentissime, che rassomigliano a quelle dell'indol. Esse fondono a 98° in un liquido incoloro, che si decompone quasi subito con sviluppo di sostanze gassose. Lo stesso punto di fusione e lo stesso comportamento presenta la sostanza ottenuta direttamente dalla distillazione col vapor d'acqua; qualche volta però in questo caso si è osservato che la sostanza fusa si decompone a temperatura più elevata. Ciò probabilmente dipende da traccie di umidità, come ci induce a credere il fatto che il prodotto non si altera a contatto dell'acqua bollente.

Il clorometilchetol non si scioglie a freddo nella liscivia di potassa al 10 %; è solubilissimo nell'etere solforico, poco nell'acqua bollente nella quale si fonde, e quasi insolubile in quella fredda, 0.09 ‰. Le soluzioni acquose provenienti dalla distillazione della sostanza col vapor d'acqua possiedono una colorazione giallo-verdastra. La sostanza si scioglie a caldo nell'etere di petrolio, da cui si separa col raffreddamento quasi completamente. Si scioglie an-

nell'acido solforico leggermente riscaldato, impartendo al lilo una debole colorazione ametista.

L'odore di questa sostanza si differenzia molto da quello del ilchetol da cui proviene, rassomigliando invece, pel suo penente odore fecale, a quello del β-metilindol. I suoi vapori colorano rosso una scheggia di abete umettata con acido cloridrico, e carta su cui essa è rimasta per un po' di tempo si colora prima giallo e poi in roseo. Disseccata nel vuoto sull'acido solforico volatilizza leggermente. I suoi vapori sembra che esercitino lla pelle un'azione irritante, e respirati a lungo provocano nausea capogiro.

Partendo da gr. 8 di metilindol abbiamo ottenuti gr. 2 di prootto puro.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,3947 di sostanza diedero gr. 0,3455 di AgCl.

II. Gr. 0,0947 di sostanza diedero gr. 0,0815 di AgCl.

Vale dire su cento parti:

	I	II
Cloro . . . . =	21,55	21,29

La teoria per la formola $C_8H_4Cl(CH_3)NH$ richiede su 100 parti:

Cloro . . . . . = 21,45

Nel residuo della distillazione col vapor d'acqua insieme ad un po' di resina rimane una sostanza gialla, amorfa, solubile nell'idrato potassico e nell'etere di petrolio bollente. La scarsità di questa sostanza non ci ha permesso di sottoporla ad ulteriori indagini.

Il comportamento del cloruro di solforile col pirrolo, nel quale si sostituiscono dapprima gli atomi posti nella posizione α, poscia quelli nella posizione β, ed infine quello imidico, l'odore fecale che riscontriamo nei composti indolici che hanno un gruppo sostituente nella posizione β del nucleo pirrolico, scatol, dicloroindol, fanno supporre che nel monoclorometilchetol l'atomo di cloro sia andato al posto β e perciò esso abbia la seguente costituzione:

Però questa formola la diamo con tutta riserva, in attesa dei risultati delle esperienze che abbiamo già in corso.

Parma, Istituto di chimica, 10 febbraio 1905.

Intorno all'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico.

XI Nota di G. MAZZARA e A. BORGO.

(Giunta il 17 gennaio 1905).

Le ricerche che fanno oggetto di questa comunicazione furono iniziate nell'intento di conoscere se l'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico avesse verso il cloruro di solforile un comportamento simile a quello del pirrolo, e se fosse quindi possibile nello stesso tempo di sostituire in questo derivato parzialmente gli atomi di idrogeno.

Questa analogia di comportamento tra il pirrolo e l'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico veniva prevista dalle ricerche fatte da uno di noi (1) intorno all'azione del cloruro di solforile sull'etere etilico dell'acido salicilico, e credemmo perciò non privo d'interesse stabilirla sperimentalmente, dappoichè essa, oltre ad offrirci una nuova prova della natura fenolica del pirrolo, ci avrebbe condotto ad un metodo pratico per preparare direttamente i derivati clorurati dell'acido α-carbopirrolico, essendo stato, solo da Ciamician e Silber (2), ottenuto per via indiretta, decomponendo cioè con potassa caustica la percloropirocolla, l'acido triclorο-α-carbopirrolico, unico rappresentante finora conosciuto della serie. Facciamo

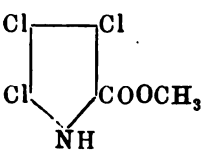
(1) G. Mazzara, Gazz. chim. ital., XXIX, 1899, 310.
(2) Gazz. chim. ital., XII, 1882, 28.

però qui notare che la serie dei derivati di bromurazione si presenta meno incompleta, giacchè oltre all'etere metilico dell'acido tribromo-α-carbopirrolico, descritto da Ciamician e Silber (1), è stato recentemente ottenuto da Khotinsky e Pictet (2), saponificando l'amide bibromo-α-carbopirrolica, l'acido bibromo-α-carbopirrolico, che sembra identico a quello precedentemente preparato da Ciamician e Silber bollendo con potassa la tetrabromopirrocolla (3).

I risultati delle esperienze che esporremo in appresso dimostrano chiaramente che le nostre previsioni si sono avverate, essendo già riusciti ad ottenere tutti e tre i derivati clorurati dell'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico, cioè a dire il monocloro- il dicloro- e il tricloroderivato.

Azione di tre molecole di cloruro di solforile sopra una di etere metilico dell'acido α carbopirrolico.

Etere metilico dell'acido tricloro-α-carbopirrolico.



Il sale ammonico dell'acido α-carbopirrolico, che abbiamo trasformato dapprima in sale argentico e poscia in etere metilico, è stato preparato seguendo il metodo dato da Ciamician e Silber, riscaldando cioè da 130°-140 per 8-10 ore in tubi chiusi gr. 8 di carbonato ammonico, gr. 2 di pirrolo e gr. 10 di acqua distillata.

In questa operazione abbiamo avuto cura che la temperatura non superasse i 140°. per evitare la formazione del sale ammonico dell'acido β-carbopirrolico. Il contenuto dei tubi, dopo essere stato riscaldato in una storta a bagno-maria per privarlo della maggior parte del carbonato ammonico e del pirrolo rimasti inalterati, si concentra lievemente in una capsula, si filtra e si precipita con nitrato d'argento. Il precipitato filtrato, lavato e disseccato si riscalda

(1) Gazz. chim. ital., XIV, 1884, 162.
(2) Berichte der deut. chem. Gesellschaft, XXXVII (1904), 2798.
(3) Gazz. chim. ital., XIII, 1883, 403.

a bagno-maria in tubo chiuso con un eccesso di ioduro di metile.

Per purificare l'etere metilico, invece di trattare con etere solforico il contenuto dei tubi ed indi cristallizzare dall'etere di petrolio bollente il residuo proveniente dall'evaporazione dell'estratto etereo, abbiamo creduto opportuno seguire il sottodescritto processo.

Il prodotto dell'azione del ioduro di metile sul sale argentico dell'acido α-carbopirrolico si versa in un pallone insieme alle pallottole di carta asciugante che si impiegano per pulire l'interno dei tubi, aperti a tale uopo da ambedue le estremità. Si separa dapprima mediante distillazione a bagno-maria dall'eccesso di ioduro di metile, ed indi si sottopone all'azione di una corrente di vapor d'acqua. Passa così nel distillato tutto l'etere metilico dell'acido α.carbopirrolico sotto forma di aghi bianchi, splendenti, fusibili a 73°. Una parte di esso, circa la metà, resta sciolto nelle acque provenienti dalla distillazione, dalle quali si può ottenere mediante estrazione con etere.

Partendo da gr. 24 di pirrolo si sono ottenuti circa gr. 10 di etere metilico puro.

Noi abbiamo così evitato di isolare l'acido α-carbopirrolico dal sale ammonico non tanto per la perdita di tempo, quanto per il consumo del prodotto. Ed infatti col nostro processo il rendimento è di gran lunga maggiore.

Gr. 5 di etere metilico dell'acido α-carbopirrolico sciolti in gr. 50 di etere assoluto vennero sottoposti all'azione di gr. 19 di cloruro di solforile, che vi si fece cadere goccia a goccia mediante imbuto a rubinetto ed agitando. Il cloruro acido reagisce alla temperatura ordinaria sul predetto etere con sviluppo di calore e colorando in roseo la soluzione. Per evitare la resinificazione del prodotto abbiamo raffreddato il soluto con acqua ghiacciata. Si è fatto agire un eccesso di cloruro di solforile, dappoichè per tre molecole se ne richiedono gr. 16,2. Dopo una notte di riposo il prodotto della reazione si libera dal solvente e poscia dal composto biclorurato mediante distillazione in una corrente di vapor d'acqua, col quale questo passa lentamente.

Interrompendo la distillazione dopo che è passato circa un litro di liquido, rimane nel pallone una sostanza cristallina, la

quale cristallizzata ripetute volte dall'alcool bollente, si presenta sotto forma di aghetti bianchi, splendenti, non contenenti acqua di cristallizzazione e che fondono a 189°.

Questa sostanza sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,4345 di sostanza diedero gr. 0.8051 di AgCl, vale a dire su 100 parti:

Cloro = 45,83.

Le teoria per la formola dell'etere metilico dell'acido tricloro-α-carbopirrolico richiede su 100 parti:

Cloro = 46,60.

L'etere triclorurato è pochissimo solubile nell'acqua anche all'ebollizione. È pure poco solubile a freddo nell'etere di petrolio e nell'alcool.

Questo composto è l'etere dell'acido tricloro.α.carbopirrolico ottenuto da Ciamician e Silber decomponendo con potassa la percloropirrocolla. Non possiamo dire se l'etere fonde a temperatura bassa o più elevata dell'acido dappoichè quest'ultimo scaldato a 150° si decompone violentemente.

La sostanza che passa alla distillazione col vapore d'acqua, cristallizzata ripetutamente dall'acqua alcoolica, si separa sotto forma di fiocchi bianchi fusibili a 166°-168°, i quali sottoposti ulteriormente a cristallizzazioni frazionate danno delle porzioni fusibili a temperature più elevate e che dimostrano all'analisi contenere piccole quantità del dicloroderivato.

Infatti:

I. Gr. 0,3914 di sostanza fusibile a 170° diedero gr. 0,6763 di AgCl.

II. Gr. 0,3329 di sostanza fusibile a 185° diedero gr. 0,6155 di AgCl.

Vale a dire su cento parti:

	I	II
Cloro . . . . =	42,78	45,73

Azione di due molecole di cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico.

Ete e metilico dell'acido bicloro-α-carbopirrolico.

$C_4Cl_2HNHCOOCH_3$.

Gr. 5 dell'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico, sciolti in g 50 di etere, vennero trattati con gr. 11 di cloruro di solforile. Si è operato nel modo sopradescritto.

Il prodotto della reazione, liberato dall'etere solforico, si sottopone pure alla distillazione in una corrente di vapor d'acqua. Passa così dapprima una sostanza bianca fioccosa, la quale, cristallizzata varie volte dall'alcool diluito e dall'etere di petrolio bollenti, si separa in aghi sottilissimi, bianchi poco splendenti, fusibili a 132°-134°; e poscia una sostanza che fonde da 154° a 160°.

La sostanza fusibile a 132°-134° all'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,4133 di sostanza diedero gr. 0,6226 di cloruro d'argento

Vale a dire su 100 parti:

Cloro . . . . . = 37,26

La teoria per la formula dell'etere metilico dell'acido bicloro-α-carbopirrolico richiede su cento parti:

Cloro . . . . . = 36,59

L'etere metilico dell'acido dicloro-α-carbopirrolico è poco solubile nell'acqua fredda, si scioglie discretamente nell'acqua bollente. È anche solubile a caldo nell'etere di petrolio, dal quale per raffreddamento si separa in fiocchi bianchi, formati da minutissimi aghetti.

La sostanza meno volatile al vapor d'acqua e fusibile a 154°-160°, sottoposta a varie distillazioni in corrente di vapor d'acqua e a cristallizzazioni frazionate, ha dato porzioni fusibili a temperature più elevate.

I seguenti risultati analitici dimostrano che queste frazioni sono formate da miscugli di bicloro- e tricloroderivato.

Infatti:

I. Gr. 0,3858 di sostanza fusibile a 160° diedero gr. 0,5930 di AgCl.

II. Gr. 0,4074 di sostanza fusibile a 166° diedero gr. 0,6784 di AgCl.

III. Gr. 0,3807 di sostanza fusibile a 168° diedero gr. 0,6478 di AgCl.

Vale a dire su cento parti:

	I	II	III
Cloro . . . . =	38,09	41,16	42,09

Azione di una molecola di cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico.

Etere metilico dell'acido monocloro-α-carbopirrolico.

$C_4ClH_2NHCOOCH_3$.

Gr. 5 di etere metilico dell'acido α-carbopirrolico, sciolti in gr. 50 di etere assoluto, vennero, seguendo le norme sopradescritte, trattati con gr. 6 di cloruro di solforile. Il prodotto della reazione, liberato prima dal solvente, venne distillato in una corrente di vapor d'acqua Passa alla distillazione dapprima una sostanza oleosa e poscia un composto solido. La sostanza oleosa col raffreddamento si rapprende in una massa cristallina. Questa sostanza, cristallizzata varie volte dall'acqua, non ci ha dato dei punti di fusione costanti, ma che oscillano attorno ai 90°. Ciò dipende dal contenere, come risulta dalla seguente analisi, delle piccole quantità di dicloroderivato, da cui difficilmente si lascia separare.

Infatti gr. 0,1948 di sostanza diedero gr. 0,1930 di cloruro d'argento. Vale a dire su 100 parti:

Cloro . . . . . = 24,50

La teoria per la formola dell'etere metilico dell'acido monocloro-α-carbopirrolico richiede su 100 parti:

Cloro . . . . . = 22,25

Non disperiamo che partendo da maggior quantità di prodotto si possa arrivare ad ottenere puro anche questo etere.

Che il prodotto da noi esaminato sia l'etere metilico dell'acido monocloro-α-carbopirrolico viene dimostrato oltre che dalle sue proprietà fisiche, cioè dalla sua volatilità e maggiore solubilità, dal suo prodotto di saponificazione.

Le porzioni che distillano col vapor d'acqua allo stato solido, dopo varie cristallizzazioni dall'acqua portano il loro punto di fusione a 132°-134; ciò dimostra che esse contengono del composto biclorurato.

Saponificazione dell'etere metilico dell'acido monocloro-α-carbopirrolico.

Acido monocloro-α-carbopirrolico.

$C_4ClH_2NHCOOH$.

L'etere metilico dell'acido monocloro-α-carbopirrolico venne riscaldato a bagno-maria per qualche tempo con una soluzione diluita di idrato potassico. Dopo raffreddamento coll'aggiunta di acido solforico diluito si ebbe un precipitato bianco, il quale filtrato e cristallizzato varie volte dall'acqua bollente, si separa in cristallini bianchi, presentanti una tinta leggermente rosea.

Questi cristalli riscaldati attorno a 130° si rammolliscono con decomposizione, e perciò non è possibile stabilire con esattezza il loro punto di fusione.

All'analisi hanno dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3307 di sostanza diederò gr. 0,3140 di AgCl.

Vale a dire su 100 parti:

Cloro . . . . . = 23,48

La teoria per la formola dell'acido monocloro-α-carbopirrolico richiede su 100:

Cloro . . . . . = 24,39.

Da quanto abbiamo sopra esposto si rileva che facendo agire a 0° e in soluzione eterea tre molecole di cloruro di solforile non tutto il cloruro acido entra in reazione, perchè insieme al tricloroderivato si ottengono delle quantità non insignificanti di bicloro-composto, mentre operando con due molecole, oltre al biclo rocomposto, si forma in piccola quantità il prodotto superiore di clorurazione, ed agendo con una molecola oltre al monocloro- si forma il dicloroderivato.

Sono in corso delle ricerche dirette a studiare più estesamente i derivati sopradescritti e speriamo di poterle ben presto rendere di pubblica ragione.

Parma, Istituto di Chimica, 14 gennaio 1905.

Studii sulla racemia.

Nota I di G. BRUNI e F. FINZI.

(*Giunta il 1° dicembre 1904*).

Alcuni anni or sono uno di noi propose un metodo, consistente nell'esame delle curve eutectiche o crioidratiche, atto a riconoscere se due isomeri antipodi ottici mescolandosi formino un vero composto racemico, od un semplice conglomerato inattivo od infine una serie di cristalli misti pseudoracemici [1].

Tale metodo si fonda sulla considerazione, dedotta in base alla teoria delle fasi, che sciogliendo i due isomeri ottici in un terzo corpo che funzioni da solvente, le curve crioidratiche constano di tre rami, di due o di uno solo secondochè si ha un composto, un conglomerato od i cristalli misti.

Il metodo fu poi applicato da vari autori che lo impiegarono con buon esito a risolvere alcune interessanti questioni. Così Adriani [2] sciogliendo le due canforossime destro- e levogira in vari solventi fondenti a diversa temperatura, trovò che esse formano al di sotto di 103° un composto racemico ed al di sopra di

[1] Rendiconti Acc. Lincei, *8*, 1, 332 (1899).
[2] Zeitschr. f. physik. Ch., *36*, 168 (1901).

questa temperatura dei cristalli misti; il metodo si presta così anche ad una determinazione approssimata dei punti di transizione.

Più tardi Smits [1] riuscì collo stesso metodo a provare che l'acido usnico inattivo è veramente racemico.

Questi due autori però applicarono il metodo limitandosi ad osservare il rapporto in cui i due isomeri destro- e levogiro si trovano fra loro nella miscela, senza curarsi affatto del rapporto in cui essi stanno col solvente Inoltre essi, disponendo di scarsa quantità di materiale, operarono le loro osservazioni col metodo della fusione, scaldando cioè in tubetti la miscela solida e determinando il punto in cui scompaiono le ultime particelle cristalline. Anche operando in tal modo si possono avere risultati attendibili, ma il metodo presenta nella pratica alcuni pericoli di ingannarsi, come fu giustamente osservato dallo stesso Smits.

Il modo di operare di Smits e Adriani sta in relazione col metodo di rappresentazione grafica adottata da Bruni nella Memoria originale (l. cit., figg. 1 e 2); in esso si portano appunto sulle ordinate le temperature e sulle ascisse le composizioni, riferendosi alla quantità di *destro* o di *levo* presenti in 100 parti di *destro levo*, senza preoccuparsi cioè del rapporto con cui tali quantità stanno col solvente.

Noi vogliamo considerare qui le cose in modo più completo, e nello stesso tempo invece di usare il metodo della fusione, adoperare quello del congelamento col termometro immerso nella massa fusa, metodo che fornisce anzitutto letture senza paragone più esatte e sicure dell'altro ed evita anche totalmente la possibilità degli errori accennati da Smits.

Il determinare le temperature di congelamento dei crioidrati (coll'apparecchio di Beckmann) richiede certamente in generale quantità di sostanza maggiore che il metodo per fusione; ma quando si riesca a trovare un solvente opportuno il quale sciolga solamente piccole quantità degli isomeri, pochi decimi di grammo possono bastare.

Useremo qui il metodo grafico adoperato da Schreinemakers nei suoi studî sui crioidrati dei sistemi di due sali [2]. Dato cioè

[1] Lieb. Ann., *325*, 344 (1902).
[2] Zeitschr. f. physik. Ch., *12*, 73 (1893); vedi anche Bruni, Gazz. Chim. ital., 27. 1, 549 (1897).

un sistema di due assi ortogonali sul piano del disegno, porteremo sull'uno di essi le quantità di uno dei due isomeri contenute in 100 parti di solvente e sull'altro le quantità dell'altro pure su 100 parti di solvente; la bisettrice dell'angolo retto fra i due assi rappresenta quindi le soluzioni del corpo inattivo. Immagineremo poi portate su di un terzo asse perpendicolare al piano del disegno, le temperature.

La forma delle curve nei tre singoli casi del composto racemico, del conglomerato e dei cristalli misti corrisponde naturalmente in tutto alle regole ed alle rappresentazioni date da Schreinemakers (l. cit., pagg. 74 e 87, figg. 1 e 3) nei primi due, e da uno di noi (l. cit., pag. 561; fig. 7) pel terzo, e ad esse noi rimandiamo senz'altro per la teoria generale. In conseguenza però delle proprietà identiche dei due antipodi ottici, le figure diventano ora completamente simmetriche rispetto alla bisettrice.

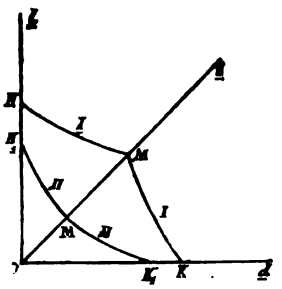


FIG. 1.

Nella fig. 1 le curve I e II corrispondono rispettivamente ai casi del conglomerato e dei cristalli misti e non hanno bisogno di ulteriore schiarimento.

Le figure 2 e 3 corrispondono alla formazione di un vero composto racemico, e precisamente la fig. 2 alla formazione di un composto più solubile dei due componenti, la fig. 3 al caso inverso. Nella fig. 2 il punto M crioidrato del composto si trova ad una temperatura più bassa di H e di K crioidrati dei due isomeri levo e destrogiro; nella fig. 3 è l'inverso; in entrambe le figure I e L punti crioidratici di $l + i$ e di $d + i$ (1) rappresentano le temperature

(1) Indicheremo per brevità con d, l e i i due isomeri destro e levogiro ed il corpo inattivo.

più basse di tutto il campo. Le curve IR e LS rappresentano le soluzioni sature rispettivamente di $l+i$ e di $d+i$. Le regioni lHIR, dKLS e HIMLS sono la superficie di saturazione rispetto a l, d e i. La regione OHIMLK è la superficie di congelamento (Eisflache).

Per rendere più evidenti i rapporti di temperatura abbiamo indicate con curve punteggiate le isoterme le quali riuniscono i punti rappresentativi di soluzioni sature o congelanti alla stessa temperatura.

Sulla vera forma delle isoterme della superficie di congelamento e per conseguenza della superficie stessa, e sul significato che tale forma ha per lo stato molecolare del composto racemico disciolto diremo in una successiva comunicazione sullo stesso argomento.

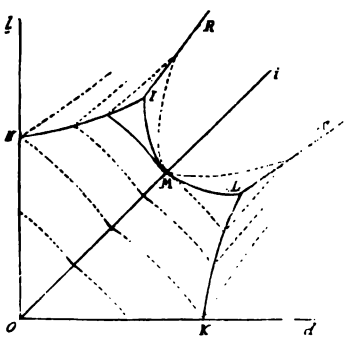


FIG. 2.

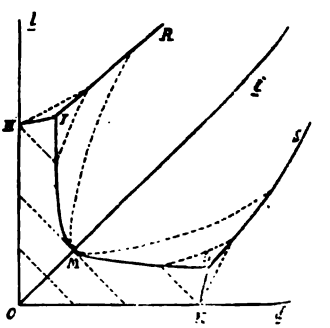


FIG. 3.

Data la completa identità delle proprietà fisiche dei due enantiomorfi, non è necessario avere nelle mani entrambi gli isomeri, ma basta operare su uno di essi e sul composto inattivo. Si costruisce così sperimentalmente una metà della figura e per conseguenza si conosce anche l'altra metà che è perfettamente simmetrica alla prima rispetto alla bisettrice Oi.

Il procedimento generale seguito e da impiegarsi in tutti i casi analoghi è il seguente. Si determinano anzitutto i punti crioidratici di uno dei composti attivi e dell'inattivo puri. Per far ciò si sciolgono quantità crescenti di ognuno di essi nel solvente e si determinano le temperature di congelamento delle soluzioni di concentrazione così formate. Aggiungendo poi un eccesso del corpo

ciolto ed avendo cura che ne resti sempre dell'indisciolto al fondo, i determina ripetutamente la temperatura di congelamento che è ora uella del crioidrato. La concentrazione crioidratica può facilmente con grande approssimazione essere ottenuta per estrapolazione rafica, talvolta anche per interpolazione essendo spesso possibile i determinare i punti di congelamento di soluzioni soprasature. i conoscono così i punti K (e per simmetria anche H) e M.

Partendo ora dalla soluzione M che deve sempre avere al fondo in eccesso del corpo inattivo, si vanno aggiungendo quantità crecenti di *d* (o di *l*). Se si tratta di isomeri che forniscono un semplice conglomerato (fig. 1, I), il punto di congelamento della soluzione M resterà inalterato, la soluzione soprastante (che deve esser prelevata mentre è ancora presente ghiaccio) resta inattiva anche in presenza di un eccesso di uno dei componenti. Se invece si tratta di un vero composto racemico (figg. 2 e 3), la temperatura di congelamento verrà abbassata; aggiungendo un eccesso di *d* (o di *l*) si arriverà al punto L (od I) e solo allora la temperatura resterà costante anche per ulteriori aggiunte. La soluzione sovrastante è attiva, ma il suo potere rotatorio non deve cambiare per aggiunta successiva di *d* (o di *l*). Naturalmente lo stesso punto L (od I) può essere raggiunto anche partendo da K o da H.

Per la diagnosi di un composto racemico basta la semplice constatazione di un simile punto, anche senza la determinazione quantitativa della composizione della soluzione corrispondente. Volendo invece individuare completamente il sistema e cioè conoscere le concentrazioni corrispondenti al punto L (od I) si può procedere nel modo seguente che fu quello seguito da noi. Si preleva una porzione della soluzione, avendo cura che sia sempre presente, mentre questo si fa, una parte del solvente gelato [1]. La soluzione si porta a secco e si determina così la quantità totale di $d + l$ (o di $l + l$) contenuta in essa; il residuo si discioglie poi in un volume noto dello stesso o di un altro solvente e dal potere rotatorio osservato si calcola la quantità di *d* (o di *l*) presente in tale residuo. Si hanno così tutte le coordinate del punto L (od I).

Quando si formino i cristalli misti pseudoracemici (fig, 1, II),

[1] Noi adoperavamo a tal uopo le pipette con filtro di cotone proposte da Meyerder e Saunders (Zeitschr. f. physik. Ch. 28, fig. 6 (1899).

si potranno ottenere partendo da uno dei tre punti I, L o M tant innalzamenti che abbassamenti di temperatura (in generale s avranno piccole variazioni) ma non si giungerà ad alcun punt invariante. Il punto di congelamento e sopratutto il potere rota torio andranno continuamente alterandosi per aggiunta di uno dell'altro dei componenti.

Noi abbiamo sperimentato su due coppie di isomeri che riproducono i due casi delle figg. 2 e 3, e cioè sugli eteri dimetilici degli acidi diacetiltartrici fra i quali l'etere racemico è più solubile di di quelli attivi e sui sali monoammonici degli acidi tartrici fra i quali al contrario il racemato è assai meno solubile dei tartrati.

Abbiamo operato per la prima coppia su soluzioni in bromuro d'etilene ed in p-xilolo e per la seconda su soluzioni acquose.

I. — *Etere diacetiltartrico ed etere diacetilracemico in bromuro d'etilene*

Gli eteri dimetilici degli acidi diacetil-d-tartrico e diacetilracemico furono preparati facendo agire il cloruro d'acetile sugli eteri corrispondenti degli acidi tartrico e racemico. Cristallizzati dall'etere fondevano rispettivamente a 104° e 84°. Adriani [1] ha già dimostrato che l'etere diacetilracemico, quantunque fonda più basso dei corrispondenti corpi attivi, è racemico alla temperatura di fusione.

Ecco ora le determinazioni dei crioidrati singoli dei due corpi attivo e inattivo:

[1] Zeitschr. f. physik. Ch., 33, 467 (1900).

Etere diacetiltartrico.

Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	OSSERVAZIONI
0,00	10°.10	—
2,08	9,20	—
3,40	8,69	—
4,17	8,43	—
4,72	8,20	—
5,96	7,74	soluzione soprasatura
(*5,1*)	*8,01*	crioidrato

Etere diacetilracemico.

Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	OSSERVAZIONI
0,00	10°,10	—
2,01	9,25	—
3,24	8,77	—
4,79	8,20	—
6,21	7,73	—
7,34	7,34	—
8,49	6,98	—
(*8,9*)	*6,86*	crioidrato

endo ora dalla soluzione N. 15 ed aggiungendo un eccesso e tartrico si arrivò al punto crioidratico misto; la tempe-

ratura raggiunta fu 6°,44 che non si alterò più per aggiunte successive. Alla stessa temperatura si arrivò partendo dalla soluzione N. 7 ed aggiungendo un eccesso d'etere racemico.

Dalla soluzione crioidratica così ottenuta si pipettarono grammi 19,8022 di liquido, che tirato a secco lasciò un residuo di gr. 1,9210 di etere tartrico + etere racemico Questo residuo fu ridisciolto in 25 cc. di bromuro di etilene e si osservò il potere rotatorio in un tubo di un decimetro di lunghezza. Si ebbe una rotazione: $\alpha_D = -0,39$. Il potere rotatorio specifico in questo solvente fu determinato da noi (1) ed è: $[\alpha]_D = -13,8$. Si deduce così la concentrazione della soluzione paralizzata = 2,16; cioè nel residuo si trovavano gr. 0,54 di etere destrogiro.

Si ha quindi per la composizione del liquido crioidratico:

liquido prelevato . . . . , . .	gr.	19,80
residuo . . , ...	»	1,92
bromuro d'etilene	»	17,88
etere destrogiro	»	0,54
etere inattivo	»	1,38

Quindi su 100 parti di solvente:

3,02 di etere destrogiro + 7,72 di etere inattivo;

ossia:

6,88 » » + 3,86 » levogiro.

Si hanno quindi le seguenti coordinate dei punti fondamentali K, M e L:

	K	M	L
d =	5,10	4,45	6,88
l =	0,00	4,45	3,86
t =	8°,01	6°,86	6°,44

Dalle coordinate di K e di L si deducono quelle perfettamente simmetriche di H e di I.

Il composto studiato è quindi racemico anche nella zona di tem-

(1) Per le determinazioni polarimetriche servì un ottimo polarimetro a penombra, a campo tripartito, di Schmidt e Haensch, di proprietà del Laboratorio di Chimica agraria.

peratura osservata; la figura che si ottiene corrisponde al tipo della fig. 2.

II. — *Etere diacetiltartrico e diacetiltracemico in p-xilolo.*

Si operò esattamente come nel caso precedente. Il p-xilolo impiegato fondeva a 15°,3.

Ecco le determinazioni dei crioidrati singoli dei due corpi attivo ed inattivo.

Etere diacetiltartrico.

N.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	OSSERVAZIONI
1	0,00	15°,30	—
2	0,60	15,20	—
3	1,29	15,09	—
4	2,36	14,95	—
5	*(3,35)*	*14,80*	crioidrato

Etere diacetiltracemico.

N.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	OSSERVAZIONI
6	0,00	15°,30	—
7	0,85	15,17	—
8	1,58	15,05	—
9	3,31	14,80	—
10	*(5,10)*	*14,56*	crioidrato

Partendo ora dalla soluzione N. 10 ed aggiungendo un eccesso di etere tartrico si arrivò al crioidrato misto. Si trovò la tempe-

ratura di *14°,50* che si raggiunge pure partendo dalla soluzione N. 5 ed aggiungendo un eccesso di racemico.

Dalla soluzione crioidratica mista così preparata furono pipettati gr. 7,8460 di liquido che tirati a secco abbandonarono un residuo di gr. 0,4208 di etere tartrico + etere racemico. Si sciolse questo residuo in alcool etilico portando la soluzione a 25 ccm; la soluzione ottenuta aveva un potere rotatorio $\alpha_D = -0,12$ in un tubo di 2 decimetri. Il potere rotatorio specifico in alcool è $[\alpha]_D = -14,2$ (1). Si calcola da esso che la concentrazione della soluzione riservata in etere tartrico è 0,422 e il residuo sciolto conteneva gr. 0,105 di etere attivo. Quindi il liquido crioidratico era così composto:

liquido prelevato	gr. 7,846
residuo	» 0,421
p-xilolo . . . . . , . .	» 7,425
etere destrogiro	» 0,105
etere inattivo	» 0,316

Dunque su 100 parti di solvente:

1,41 di etere destrogiro + 4,26 di etere inattivo.

ossia:

3,54 » » + 2,13 » levogiro.

Le coordinate dei punti fondamentali sono quindi:

	K	M	L
d =	3,35	2,55	3,54
l =	0.00	2,55	2,13
t =	14°,80	14°,56	14°,50

Anche qui si ha dunque racemia corrispondente al tipo della fig. 2.

III. — *Racemato monoammonico e tartrato monoammonico in acqua.*

Le determinazioni dei crioidrati singoli del tartrato e del racemato diedero i seguenti risultati:

(1) Landolt, Das Sptisches Drehungsvermogen, 2.te Aulf.

Tartrato

Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	OSSERVAZIONI
0,000	0°,00	—
0,157	— 0,06	—
0,409	— 0,12	—
0,789	— 0,23	—
(*1,24*)	— *0,36*	crioidrato

Racemato

Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	OSSERVAZIONI
0,000	0°,00	—
0,113	— 0,03	—
0,268	— 0,075	—
0,533	— 0,13	soluzione soprasatura
(*0,46*)	— *0,12*	crioidrato

tendo ora dalle soluzioni N. 5 e 10 ed aggiungendo un ec-
racemato o rispettivamente di tartrato si ebbe il crioidrato
ne gela a — *0°,39.*
la soluzione soprastante si pipettarono gr. 9,9530 di liquido
to a secco lasciò un residuo di gr. 0.1516 di tartrato più ra-
Questo residuo ridisciolto in 25 ccm. di acqua diede in un
2 decimetri una rotazione $\alpha_D = + 0{,}24$. Il potere rotatorio
del tartrato monoammonico è $[\alpha]_D = + 25{,}65$ (1). La solu-

ndolt, l. c. pag.

zione osservata ha quindi in tartrato una concentrazione 0,468 % ed il residuo conteneva quindi gr. 0,117 di tartrato.

Per la composizione del liquido crioidratico si ha quindi:

liquido prelevato	gr.	9,9530
residuo	»	0,1516
acqua	»	9,8014
tartrato	»	0,1170
racemato	»	0,0346

Quindi in 100 parti di acqua:

1,34 di destro tartrato e 0,18 di levotartrato

Le coordinate dei punti fondamentali sono ora:

	K	M	L
$d =$	1,24	0,23	1,34
$l =$	0,00	0,23	0,18
$t =$	$-0^0,36$	$-0^0,12$	$-0^0,39$

Il racemato monoammonico esiste dunque indecomposto alle temperature sotto 0^0; la figura che si ottiene dai numeri soprascritti corrisponde al tipo della fig. 3.

Studi sulla racemia.

Nota II di G. BRUNI.

(Giunta il 1° dicembre 1904).

In una Nota precedente [1] fu svolta la teoria generale dei fenomeni crioidratici nelle miscele di isomeri ottici e vennero esposti i risultati di alcune ricerche eseguite intorno a questo soggetto assieme a F. Finzi. Due fra le serie di esperienze comunicate si riferivano a soluzioni degli eteri dimetilici degli acidi diacetiltartrico

[1] Rendiconti Acc. Lincei, 1904, II, 349.

e diacetilracemico in bromuro d'etilene ed p.xilolo. Dissi allora che mi riservavo di mostrare come dalla forma della superfice di congelamento e dall'andamento delle relative isoterme (loc. cit., figg. 2 e 3) si potessero trarre conclusioni intorno allo stato molecolare dei corpi disciolti e cioè all'esistenza o meno di molecole racemiche in soluzione.

Già precedentemente io e Padoa [1] avevamo mostrato che in soluzione nei due suaccennati solventi l'etere diacetilracemico in determinate condizioni esiste parzialmente non dissociato.

Mi propongo ora di coordinare queste due serie di esperienze riferentisi l'una unicamente alla teoria delle fasi e l'altra alla teoria molecolare. A tale trattazione fui indotto fra l'altro da una discussione epistolare avuta su tale soggetto col mio amico il prof. W. Meyerhoffer di Berlino.

Richiamo assai brevemente il procedimento seguito da me e Padoa. Noi partimmo dal concetto che la dissociazione del corpo racemico (che nelle soluzioni pure è pressochè completa) dovesse retrocedere in presenza di un eccesso di uno dei due componenti; perciò partendo da una soluzione che conteneva già una certa quantità dell'etere tartrico, aggiungevamo quantità crescente dell'etere racemico e determinavamo gli ulteriori abbassamenti. Si trovò che questi erano sempre notevolmente più piccoli dei normali e conducevano quindi a pesi molecolari più elevati, e cioè alla ammissione che esistessero in soluzione un certo numero di molecole racemiche indissociate. L'anomalia andava però diminuendo col crescere delle concentrazioni del corpo racemico, ciò che veniva attribuito al fatto che l'eccesso di etere tartrico veniva facendosi relativamente sempre minore e diminuiva quindi la sua influenza nel far retrocedere la dissociazione. Con una serie di misure parallele eseguita aggiungendo etere tartrico a soluzioni contenenti già altro etere tartrico, ci assicuravamo che l'anomalia non fosse dovuta all'essere la soluzione troppo concentrata. Per illustrare meglio la cosa riporto qui una serie delle misure allora eseguite in bromuro d'etilene sui cui dati numerici mi riservo di istituire più innanzi calcoli quantitativi.

[1] Rendiconti Acc. Lincei, 1902, I, 212.

Concentrazione iniziale dell'etere tartrico	Concentrazione dell'etere racemico	Abbassamenti termometrici	Depressioni molecolari	Pesi molecolari
3,38	0,72	0°,255	92,8	333
»	1,35	0°,49	95,1	325
»	1,99	0°,74	97,4	317
			$C_{10}H_{14}O_3$ =	262

Aggiungendo invece etere tartrico ad una soluzione che n conteneva già il 3,31 %, si ottenevano pei pesi molecolari numei assai più bassi (269, 297, 301).

Vediamo ora se dalla posizione dei punti crioidratici qua per questo caso furono trovati da me e Finzi possono trarsi cor clusioni analoghe.

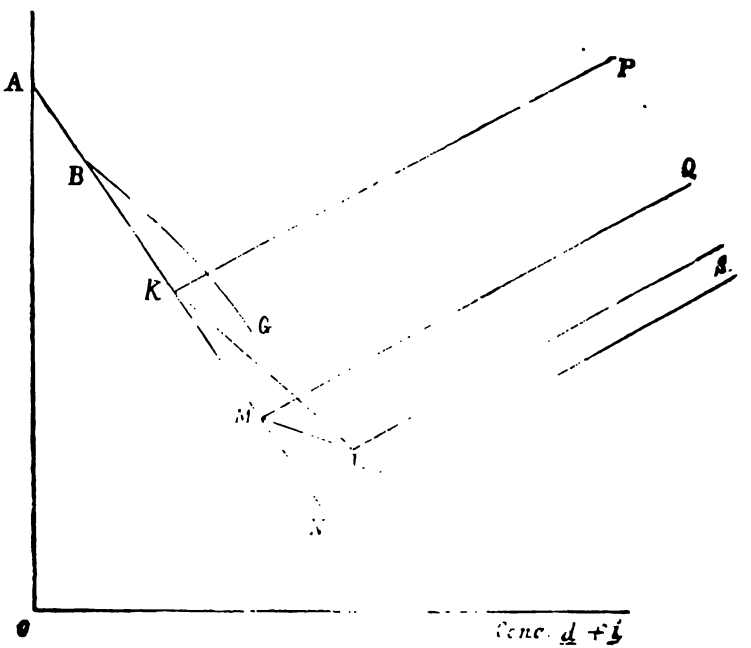
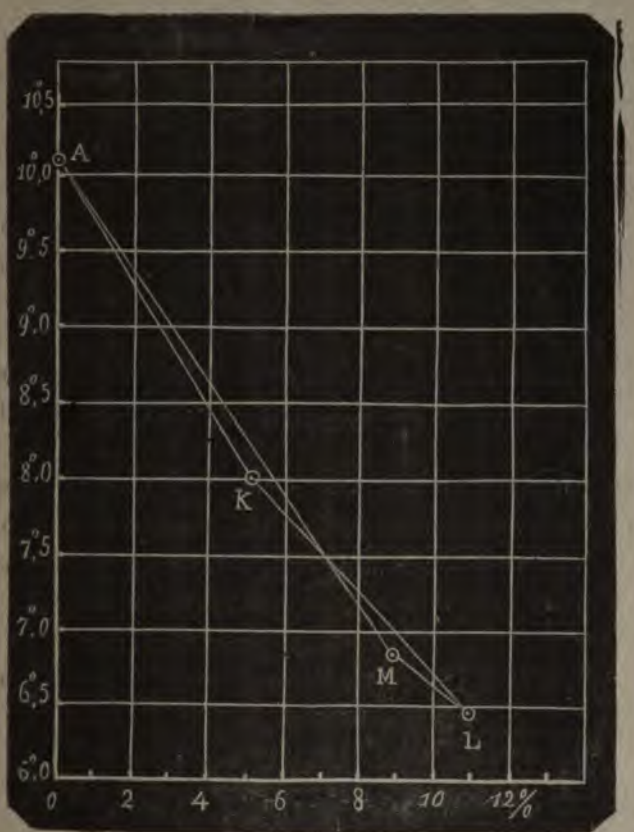


FIG. 1 (schematica)

Userò perciò un sistema di rappresentazione grafica che mi fu suggerito da Meyerhoffer nella discussione suaccennata; nella fig. 1 si portano sulle ordinate le temperature e sulle ascisse le concentrazioni *complessive* in etere destro + etere racemico.

Siccome l'etere racemico dà da solo abbassamenti uguali o di poco inferiori a quelli dati dal tartrico, le curve di congelamento relative possono ritenersi come coincidenti ed i rispettivi



Concentrazione $d + i$

FIG. 2

punti crioidratici K e M saranno quindi approssimativamente sulla stessa retta. In questi punti la retta stessa si incontrerà colle curve KP e MQ che conducono rispettivamente ai punti di fusione degli eteri tartrico e racemico (104°,3 e 83°,8). Se ora anche nelle soluzioni miste permanesse la scissione completa del corpo inat-

tivo e si avessero cioè gli stessi abbassamenti, anche il punto crioidratico misto N dovrebbe giacere sulla stessa retta. Se invece si ha racemizzazione parziale e cioè abbassamenti più piccoli, si avrà un punto L situato a destra della retta AKMN e le curve crioidratiche KL e ML lungo le quali questo punto si può raggiungere dai due punti crioidratici semplici, formeranno colla retta stessa un angolo più o meno accentuato. Dal punto L (o N) partirà poi la curva LS (o NS) che va al punto eutectico *destro* + *racemico* (83°,4, Adriani, Zeitschr. f. physik. Ch. *33*, 467) (1900) (¹).

Il diagramma fig. 2 rappresenta la posizione dei punti ora detti per le soluzioni degli eteri diacetiltartrici in bromuro d'etilene. Si vede da essa che effettivamente le rette AK e AM sono poco discoste; però la AM è alquanto meno inclinata dell'altra ciò che starebbe ad accennare che anche in soluzioni dell'etere racemico puro sussiste una, per quanto lieve, racemizzazione. Le rette KL e ML formano poi colle precedenti un angolo abbastanza pronunciato, e quindi già dalla posizione dei punti crioidratici si può concludere all'esistenza di molecole racemiche in soluzione. Ecco ora le coordinate dei singoli punti del diagramma colle relative depressioni molecolari.

Naturalmente perchè dalla posizione dei punti crioidratici si possano trarre conclusioni attendibili su questo argomento, occorre che essi corrispondano a soluzioni abbastanza diluite per restare entro il limite di validità delle leggi delle soluzioni.

Punti	Concentrazione complessiva $d + l$	Temperatura di congelamento	Abbassamenti	Depressioni molecolari
A	0,0	10°,10	0°,00	—
K	5,1	8°,01	2°,09	107,4
M	8,9	6°,86	3°,24	95,4
L	10,8	6°,44	3°,66	88,8
		Depressione molecolare teorica = 118,0		

(¹) Per maggiore chiarezza ho mantenuto per indicare le curve corrispondenti nelle figg. 1 e 2, le stesse lettere che nelle figg. 2 e 3 della Nota precedente.

Nel sistema grafico ora usato i risultati miei e di Padoa vengono ora rappresentati così, che partendo da una concentrazione data di etere tartrico e cioè dal punto B (fig. 1) ed aggiungendo etere racemico gli abbassamenti successivi invece di proseguire per la retta BM seguono una curva BC che forma colla prima un angolo. Tale curva si presenta concava verso la BM corrispondentemente all'andamento sopraccennato di questi valori e cioè al diminuire dell'anomalia col crescere delle concentrazioni.

Veniamo ora alla forma della superficie di congelamento e delle relative isoterme. Torniamo alla rappresentazione grafica

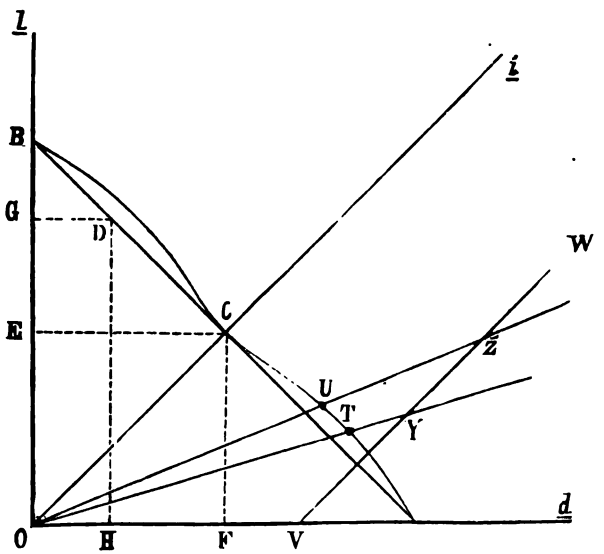


FIG. 3. (schematica)

usata nella Nota precedente, e cioè portiamo sulle ascisse la quantità di *destro* e sulle ordinate la quantità di *levo* contenute in 100 parti di solvente ed immaginiamo nella fig 3 portate su di un terzo asse perpendicolare al piano del disegno le temperature.

Immaginiamo due punti A e B tali che sia OA = OB e cioè rappresentanti i punti di congelamento di soluzioni equimolecolari che supporremo abbastanza diluite; uniamo ora questi due punti con una retta. Tali punti si trovano manifestamente ad una stessa temperatura. Il punto C che si trova sulla bisettrice O*i* rappre-

senta una soluzione del corpo racemico la cui concentrazione complessiva *destro* + *levo* è uguale a quella delle soluzioni A e B, perchè è la somma delle sue coordinate CE + CF = OA = OB; dato ora che il racemico sia completamente scisso nei componenti, anche il punto C si trova alla stessa temperatura di A e di B. Supponendo ora che anche in tutte le soluzioni miste la dissociazione fosse completa. anche tutti gli altri punti della retta ACB si troverebbero alla stessa temperatura, poichè per qualunque di essi, p. es. D, è la somma delle coordinate DG + DH = OA = OB. Se ciò fosse, le isoterme sarebbero rette orizzontali perpendicolari alla O*t*, e la superficie di congelamento sarebbe un piano pure perpendicolare al piano verticale generato da O*t*.

Siccome invece fu trovato che nelle soluzioni miste si ha racemizzazione parziale e cioè abbassamenti più piccoli, ad un punto qualsiasi della retta ACB, p. es. a D, non spetterà una temperatura uguale a quella di A, di C e di B ma bensì una temperatura superiore a quelle. L'isoterma sarà quindi evidentemente costituita da du · rami di curva che passando per A, C e B siano situati a destra della retta e concavi verso di questa.

I punti singoli di questa isoterma, p. es. T e U, potrebbero determinarsi preparando un miscuglio di *destro* + *levo* in un dato rapporto sciogliendone nel solvente quantità crescenti in modo da seguire una retta OT o OU fino ad aver una soluzione che congeli alla temperatura cercata. Tali punti possono però anche venir dedotti dalle esperienze mie e di Padoa. Noi partivamo infatti da un punto V contenente una certa quantità di *destro* ed aggiungevamo quantità crescenti di *racemico*; seguivamo così una retta VW parallela ad O*t*, determinando successivamente punti di congelamento come Y e Z. È chiaro che calcolando ora per ciascuno dei detti punti la concentrazione complessiva in *destro* + *levo* e gli abbassamenti complessivi corrispondenti, si potranno calcolare per interpolazione le concentrazioni dei punti T e U della isoterma voluta i quali si trovino sulle OY e OZ. Io ho eseguito un simile calcolo sulla serie di misure mie e di Padoa riportate in principio e ne ho dedotti alcuni punti della isoterma corrispondente a 9°.

I punti C ed A (e per simmetria B) sono interpolati dalle

esperienze mie e di Finzi. I dati numerici risultano dalla tabella seguente, e la forma della isoterma si vede dal diagramma fig. 4.

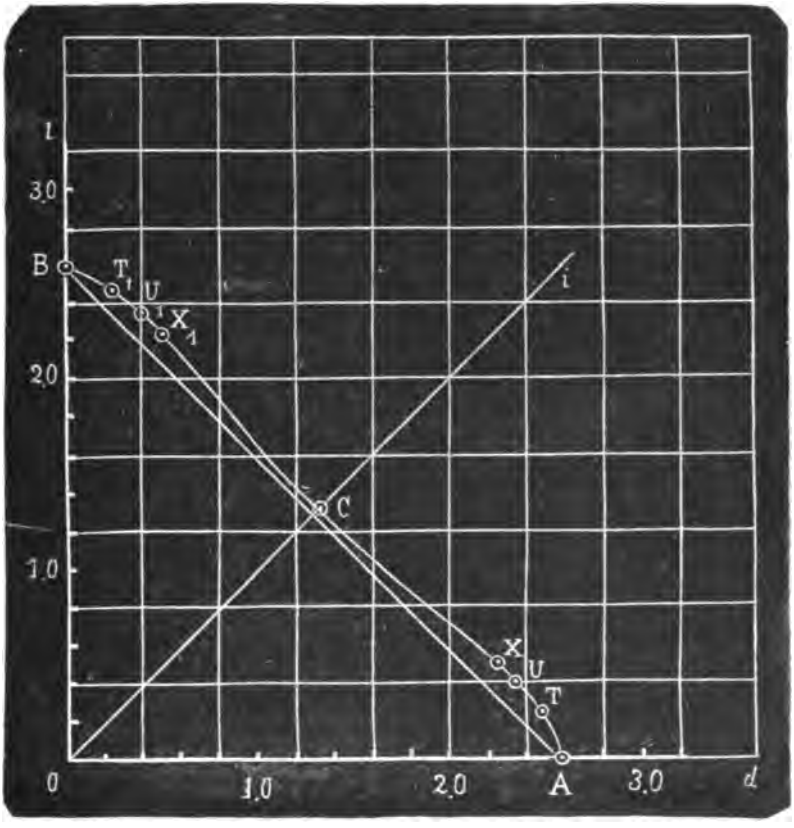


FIG. 4.

Punti	Concentrazione delle soluzioni congelanti a 9°			Depressioni molecolari
	complessive	*destro*	*levo*	
A	2,596	2,596	0,000	111, —
T	2,717	2,478	0,239	106,0
U	2,739	2,348	0,391	105,2
X	2,747	2,239	0,508	104,9
C	2,664	1,322	1,322	109, —

Colgo l'occasione per pubblicare i risultati di altre serie di misure eseguite assieme al dott. Padoa sino da due anni fa e non mai pubblicate prima.

Trovammo con esse che oltre che nei solventi già prima usati (benzolo, p.xilolo, bromuro d'etilene) l'etere diacetilracemico esiste parzialmente indissociato anche in soluzione nel difenilmetano e nella naftalina. Le esperienze con questo ultimo solvente sono specialmente interessanti perchè mostrano che la racemizzazione sussiste anche a temperature abbastanza elevate, come al punto di fusione della naftalina (80°).

Pel difenilmetano non sembrandoci sufficientemente sicura la costante $k = 67$ data da Eykmann [1] la verificammo sciogliendovi il difenile e l'etere dimetilico e dell'idrochinone ed ottenemmo infatti due serie di valori assai concordanti e la cui media è 71. Adoperammo quindi questo valore.

Per entrambi i solventi eseguimmo la serie di misure parallele aggiungendo etere tartrico a soluzioni che ne contenevano già una certa quantità. Ottenemmo operando in tal modo valori affatto normali, ciò che dimostra che i pesi molecolari più alti avuti coll'etere racemico sono veramente dovuti a racemizzazione e non all'essere le soluzioni troppo concentrate.

I. *Con etere tartrico.*

Concentrazione iniziale di etere tartrico	Concentrazioni successive di etere tartrico	Abbassamenti	Pesi molecolari $C_{10}H_{14}O_8 = 262$
	1. In difenilmetano ($k = 71$)		
3,385	1,075	0°.30	254
»	2,191	0°,60	259
	2. In naftalina ($k = 70$)		
3,918	0,818	0°,23	249
»	1,731	0°,46	264
»	2,724	0°,695	275

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, IV. 501 (1889).

II. *Con etere racemico.*

Concentrazione iniziale di etere tartrico	Concentrazioni successive di etere racemico	Abbassamenti	Pesi molecolari $C_{16}H_{14}C_8 = 262$
	1. In difenilmetano ($k = 71$)		
3,339	0,994	0°,255	277
»	2,148	0, 525	290
»	3,130	0, 755	294
3,323	1,595	0, 385	294
»	2,449	0, 59	294
3,274	0,871	0, 225	275
»	1,815	0, 45	294
»	2,724	0, 67	289
	2. In naftalina ($k = 70$)		
3,625	0,804	0°,185	304
»	1,672	0, 40	279
»	2,493	0, 61	286
3,968	0,840	0, 20	294
»	1,707	0, 41	291
»	2,548	0, 62	284

Accennerò infine che anche coll'etere etilico dell'acido bibromofenilpropionico racemico in presenza dell'isomero destrogiro, si hanno in soluzione in naftalina numeri che conducono ad ammettere una parziale racemizzazione.

Bologna — Laboratorio di chimica generale della R. Università, ottobre 1904.

Su alcuni nuovi acidi della serie oleica.

Nota II: Acido 2,3-ipogeico;

di GIACOMO PONZIO.

(*Giunta il 24 gennaio 1905*).

Il solo acido non saturo $C_{16}H_{30}O_2$ della serie oleica finora conosciuto, l'acido ipogeico, fu riscontrato da Gössmann e Scheven [1] nell'olio di *arachis hypogaea* e preparato in seguito da Bodenstein [2] dall'acido stearolico per fusione con idrato potassico a 210-240°. Secondo quest'ultimo autore, all'acido ipogeico spetta la formola di costituzione:

$$CH_3 . (CH_2)_7 . CH : CH . (CH_2)_5 . CO_2H$$

col doppio legame fra il 7° e l'8 atomo di carbonio, a partire dal carbossile.

In questa Nota descrivo l'acido 2,3-ipogeico:

$$CH_3 . (CH_2)_{12} . CH : CH . CO_2H$$

che ho ottenuto dall'acido palmitico trasformandolo prima in acido α-bromopalmitico, poi in acido α-iodopalmitico e togliendo infine a quest'ultimo una molecola di acido iodidrico.

La preparazione dell'acido 2,3-ipogeico è identica a quella dell'acido 2,3-oleico che ho descritto nella I parte di questo lavoro [3]: mi limito quindi ora ad accennare soltanto alle proprietà dei composti nuovi che ho ottenuto.

Acido α-iodopalmitico $CH_3 . (CH_2)_{13} . CHI . CO_2H$. — Si forma per azione del ioduro potassico sull'acido α-bromopalmitico in soluzione alcoolica e cristallizza dalla ligroina in laminette splendenti, fusibili a 57°.

Gr. 0,2363 di sostanza fornirono gr. 0,1458 di ioduro d'argento.

Cioè su cento parti:

(1) Annalen, *94*, 230 (1855).
(2) Berichte. *27*, 3397 (1894).
(3) Gazz. chim. ital., 24 II, 77 (1894).

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{31}IO_2$
Iodio	33,30	33,24

È poco solubile a freddo e a molto caldo nell'alcool, nella ligroina e nel cloroformio; non si altera alla luce.

Acido 2,3-ipogeico $CH_3 . (CH_2)_{12} . CH : CH . CO_2H$. — Si ottiene facendo agire l'idrato potassico, in soluzione alcoolica, sull'acido α-iodopalmitico. Contemporaneamente si forma anche un po' di acido α-ossipalmitico $CH_3 . (CH_2)_{13} . CHOH . CO_2H$, fusibile a 83° e già descritto da Hell e Jordanoff [1], il quale però si può facilmente separare, essendo quasi insolubile a freddo negli eteri di petrolio.

L'acido 2,3-ipogeico cristallizzato dall'alcool, ove è molto solubile a caldo e poco a freddo, si presenta in larghe lamine splendenti fusibili a 49° e risolidificabili, dopo fusione, a 45°.

I. Gr. 0,2230 di sostanza fornirono gr. 0,6150 anidride carbonica e gr. 0,2417 di acqua.

II. Gr. 0,2919 di sostanza fornirono gr. 0,8086 di anidride carbonica e gr. 0,3172 di acqua [2].

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{16}H_{30}O_2$
	I	II	
Carbonio	75,21	75,36	75,59
Idrogeno	11,99	12,07	11,81

È stabile all'aria, solubilissimo a freddo nell'etere e nel cloroformio, discretamente negli eteri di petrolio.

2,3-ipogeato di sodio $C_{16}H_{29}O_2Na$. — È solubile nell'acqua e cristallizza dall'alcool in prismetti bianchi.

Gr. 0,5873 di sostanza fornirono gr. 0,1515 di solfato sodico.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{29}O_2Na$
Sodio	8,49	8,33

(1) Berichte, 24, 939 (1891).

(2) Queste combustioni furono fatte con cromato di piombo.

2,3-ipogeato di calcio $(C_{16}H_{29}O_2)_2Ca + 3H_2O$. — È insolubile nell'acqua, pochissimo solubile a caldo nell'alcool.

Gr. 0,4343 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0400 di acqua e fornirono gr. 0,0940 di solfato di calcio.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{32}H_{56}O_4Ca + 3H_2O$
Acqua	9,21	9,00
Calcio	6,36	6,66

2,3-ipogeato di bario $(C_{16}H_{29}O_2)_2Ba$. — È insolubile sia nell'acqua che nell'alcool.

Gr. 0,4140 di sostanza fornirono gr. 0,1492 di solfato di bario.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{32}H_{56}O_4Ba$
Bario	21.17	21.24

Amide dell'acido 2,3-ipogeico $CH_3 . (CH_2)_{12} . CH : CH . CONH_2$. — Si prepara passando pel cloruro acido; cristallizza dall'alcool in prismetti.

Gr. 0,1635 di sostanza fornirono cc. 8 di azoto ($H_0 = 737,95$ $t = 12^0$), ossia gr. 0,011574.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{31}NO$
Azoto	5,66	5,53

È abbastanza solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool, nella ligroina, nell'etere e nel cloroformio.

Bibromuro dell'acido 2,3-ipogeico (*acido 2,3-bibromopalmitico*) $CH_3 . (CH_2)_{12} . CHBr . CHBr . CO_2H$. — Si ottiene facendo agire alla luce il bromo in soluzione cloroformica sull'acido 2,3-ipogeico; cristallizza dagli eteri di petrolio, ove è abbastanza solubile a caldo e poco a freddo, in prismetti bianchi fusibili a 66°.

Gr. 0,3935 di sostanza fornirono gr. 0,3552 di bromuro d'argento.

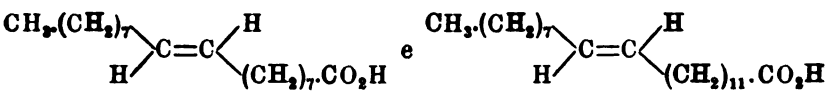
Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{28}Br_2O_2$
Bromo	38,40	38,64

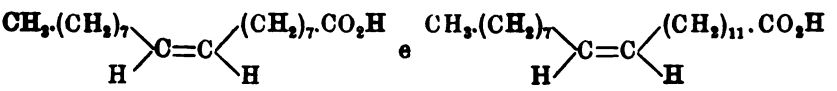
È solubile anche a freddo in tutti gli altri solventi organici ordinari.

Sia l'acido 2,3-ipogeico, quanto l'acido 2,3-oleico che ho descritti in questo lavoro, riscaldati leggermente con acido nitrico diluito e trattati con nitrito sodico *non subiscono alcuna trasformazione*, mentre, come è noto, per influenza dell'acido nitroso in tali condizioni gli acidi ipogeico, oleico ed erucico che si trovano nei vegetali si trasformano facilmente nei loro stereoisomeri acidi gaidinico, elaidinico e brassidinico.

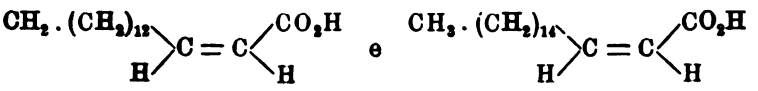
Ora tanto l'acido oleico quanto l'acido erucico hanno una configurazione centrosimmetrica:



mentre gli acidi elaidinico e brassidinico hanno invece una configurazione pianosimmetrica:



Si potrebbe perciò supporre che gli acidi 2,3-ipogeico e 2,3-oleico, i quali, come ho detto, non vengono alterati dall'acido nitroso, abbiano, come gli acidi elaidinico e brassidinico, una configurazione pianosimmetrica:



la quale si accorderebbe anche col loro punto di fusione relativamente elevato. Questa supposizione richiede però una verifica sperimentale i cui risultati mi riserbo di esporre in una prossima Nota.

Torino, Istituto Chimico della R. Università, gennaio 1905.

Azione del cloruro di solforile sulle combinazioni organo-magnesiache miste.

Nota di BERNARDO ODDO.

Dalle ricerche già numerose eseguite sui composti organo-magnesiaci misti di Grignard, due fatti principali sul loro comportamento sono stati messi in evidenza. Il primo è ch'essi agiscono con alcuni composti alogenati eliminando il sale o i sali di magnesio e unendo i due radicali, analogamente a ciò che avviene col sodio nella reazione di Wurtz:

$$R - Mg - X + X - R' = MgX_2 + R' - R'$$

Il secondo fatto, di gran lunga più interessante e di estensione più vasta, è che agiscono con tutti quei corpi che contengono nella loro molecola il gruppo $= CO$, qualunque sia la loro funzione: aldeidi o acetoni, acidi o esteri, dando origine ad alcooli secondarii o terziarii.

$$R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - H + Mg\begin{cases} X \\ R' \end{cases} = R - \underset{\underset{R'}{|}}{\overset{\overset{OMgX}{|}}{C}} - H \xrightarrow{(+\,H_2O)} R - \underset{\underset{R'}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - H$$

In una memoria sulle reazioni delle aldeidi sui composti organo-zincici, Wagner (1) aveva concluso che la possibilità di combinarsi con questi composti, per i corpi organici ossigenati, risiedesse nella presenza del gruppo $= CO$.

Nel 1901 però Bewad (2) per i composti organo-zincici e poco dopo Monren (3) per le combinazioni organo-magnesiache, arrivarono a dimostrare che il C non è l'elemento indispensabile perchè i composti ossigenati possano condensarsi con quelli organo-metallici.

Essi eseguirono delle ricerche con eteri nitrosi e nitroderivati

(1) J. russ. chem. Ges., XVI, 348.
(2) Bull. Soc. chim., t, XXVI, pag. 252; 1901.
(3) Compt. rend. d. l'Accad. d. sciences, CXXXII, 38.

alifatici e per i composti organo-magnesiaci anche col fenilsulfonato di metile e col solfato di etile.

Con i primi due ottengono infatti delle idrossilammine dialchilate. Così l'azione successiva sul nitrito di amile di 2 molecole di $C_2H_5 - MgBr$ e dell'acqua, ha dato la dietilidrossilamina:

$$C_5H_{11}O - N = O + Mg\begin{matrix}Br\\C_2H_5\end{matrix} = C_5H_{11}O - N\begin{matrix}OMgBr\\C_2H_5\end{matrix}$$

$$C_5H_{11}O - N\begin{matrix}OMgBr\\C_2H_5\end{matrix} + Mg\begin{matrix}Br\\C_2H_5\end{matrix} = C_2H_5 - N\begin{matrix}OMgBr\\C_2H_5\end{matrix} +$$

$$+ Mg\begin{matrix}Br\\OC_5H_{11}\end{matrix}$$

$$2C_2H_5 - N\begin{matrix}OMgBr\\C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = 2\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>NOH +$$

$$+ MgBr_2 + Mg(OH)_2$$

Con i composti ossigenati dello zolfo Monren non è riuscito ad ottenere dei prodotti ben definiti: Reagiscono molto energicamente e la decomposizione con l'acqua è addirittura violenta con formazione di prodotti solforati molto volatili e di odore sgradevole.

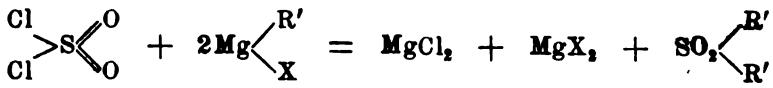
Nessun altro caso è stato studiato, a quanto io sappia, con questi composti ossigenati dello zolfo od altri, eccetto il solfato di metile [1] il quale con le combinazioni organo-magnesiache miste dà come prodotto principale gli idrocarburi:

$$SO_4(CH_3)_2 + Mg\begin{matrix}I\\CH_3\end{matrix} = SO_4(CH_3)MgI + CH_3 - CH_3$$

Io allora ho voluto studiare il comportamento del cloruro di solforile.

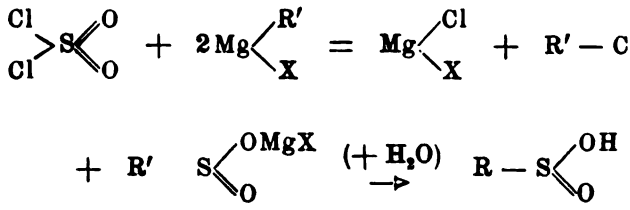
[1] Ber. dtsch. chem. Ges., 37, 488.

Per le sue proprietà di eliminare facilmente cloro, esso poteva darci anzitutto l'eliminazione della parte minerale con formazione del sulfone:



Poteva avvenire poi che anche l'ossigeno pigliasse parte alla reazione, analogamente ai composti carbonilici ed arrivare così per ulteriore azione dell'acqua all'acido solfinico.

L'esperienza ha dimostrato che è quest'ultima reazione che si compie quasi unicamente.



PARTE SPERIMENTALE.

Gr. 32 di monobromo-benzolo diluito di circa otto volumi di etere anidro vengono messi a reagire con gr. 4 di magnesio in truccioli insieme a qualche frammento di iodio in un pallone chiuso con un turacciolo a due fori, per uno dei quali passava la canna di un refrigerante messo a ricadere e per l'altro un imbuto a rubinetto.

Dopo che il magnesio si è tutto disciolto, si immerge il pallone in un miscuglio di ghiaccio e sale, indi servendosi dell'imbuto a rubinetto si fa cadere a lente goccie gr. 13,7 di cloruro di solforile diluito del doppio suo volume d'etere assoluto [1].

[1] Il cloruro di solforile reagisce a temperatura ordinaria con etere; nelle proporzioni da me usate però non ottenevo un sensibile riscaldamento che dopo un tempo relativamente lungo.

La reazione fra i due corpi da principio avviene molto vivamente: ogni goccia produce cadendo un sibilo come di ferro rovente immerso nell'acqua con formazione di una sostanza gialla che tosto, agitando, si muta in un olio di colore bruno.

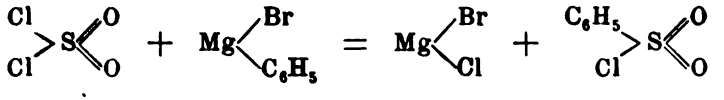
Questa trasformazione in seguito diventa sempre più lenta e bisogna agitare per bene per ottenerla.

Allorchè tutto il miscuglio è stato introdotto nel pallone, si abbandona per alcune ore alla temperatura ambiente, agitando frequentemente.

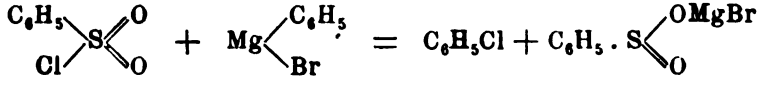
Non si nota nessun cambiamento: si ha sempre l'olio sottostante all'etere leggermente colorato in giallo.

Facendo agire il composto organo-metallico sulla soluzione eterea di cloruro di solforile raffreddato con ghiaccio e sale, la reazione non cambia: si ottiene da principio una sostanza gialla amorfa che si deposita al fondo del pallone; dopo però che si è aggiunta quasi la metà della soluzione eterea del composto organo-metallico, essa incomincia a trasformarsi nel solito olio, il che viene a dimostrare esattamente la duplice fase della reazione.

In un primo tempo cioè una molecola di bromuro di magnesio fenile agisce sul cloruro di solforile, eliminando la parte minerale e sostituendo al posto del cloro il radicale idrocarburato, con formazione del cloruro dell'acido benzensolfonico:



In un secondo tempo un'altra molecola di composto organometallico entra in reazione: il cloro rimasto si elimina sotto forma di clorobenzina, mentre il radicale — MgBr si attacca ad uno degli ossigeni del gruppo SO_2.



Questa duplicità di reazione, mi è stata anche confermata dal composto piridico che ne ho preparato.

Quando sull'olio liberato dall'etere primitivo della reazione e lavato con altro etere, si aggiunge della piridina, si forma una sostanza bianco-sporca amorfa, alterabile all'aria ed insolubile in tutti i solventi neutri. Sottoposta all'analisi essa però dà dei risultati del tutto discordanti.

Se si separa l'olio dall'etere per mezzo di un imbuto a rubinetto, si avverte fortemente odore di anidride solforosa, non si rapprende col miscuglio frigorifero, ma si forma, anche a temperatura ordinaria nella superficie una pellicola dovuta evidentemente a parziale decomposizione, provocata dall'umidità dell'ambiente.

Se si distilla a pressione ridotta, prima che ancora s'incominci a riscaldare, man mano che si forma la rarefazione si ha un tumultuoso sviluppo di etere e di anidride solforosa e l'olio si rapprende in una massa bianca mucilagginosa analoga all'acido fosforoso, per ritornare nuovamente sotto forma di olio appena cessi la rarefazione.

Riscaldando a 11 mm. di pressione a bagno di lega ho ottenuto diverse frazioni che ridistillate convenientemente non mi diedero che della bromobenzina e del difenile, ed un residuo minerale nel pallone.

Azione dell'acqua. — Quando si tratta l'olio con dell'acqua a temperatura ordinaria si ottiene un rapido sviluppo di anidride solforosa, si forma della magnesia ed acidificando fino a soluzione di questa precipita al fondo del recipiente pochissimo liquido denso, che separato dall'acqua ed abbandonato all'aria si rapprende dopo alcuni giorni in una sostanza cristallina dal punto di fusione 74°-78°. Se si cristallizza ripetutamente dall'alcool, ho notato che il punto di fusione piuttosto che innalzarsi, va sempre diminuendo fino ad arrivare, quasi costantemente a 51°.

Per questo fatto che devesi appunto all'ossidazione dell'acido benzensolfinico come ha dimostrato Otto [1] bisogna operare con molta cautela nella cristallizzazione.

A reazione finita si separa la maggior parte dell'etere soprastante all'olio per decantazione e si raffredda il pallone con un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale: Indi servendosi dell'imbuto

[1] Liebig's Annalen, 145, 317.

a rubinetto si fa cadere dell'acqua fortemente raffreddata e si lascia in digestione per circa $^1/_2$ ora. Si ottiene così a poco a poco della magnesia e non si sviluppa quasi affatto anidride solforosa. Per disciogliere infine la magnesia si aggiunge dell'acido cloridrico diluito e raffreddato, tenendo sempre il pallone immerso nel ghiaccio e sale: si hanno in questo modo due strati l'uno acquoso, l'altro etereo.

Lo strato etereo lasciato all'aria, dopo poco tempo lascia depositare dei bei cristalli lamellari. Lavati ripetutamente con etere e poi cristallizzati da esso fondono a 83°.84°. Analizzati dopo essiccamento nel vuoto hanno dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2868 : CO_2 gr. 0,5298 : H_2O gr. 0,1120.

Sostanza impiegata gr. 0,2246 : $BaSO_4$ gr. 0,3626.

	Trovato %	Calcolato per $C_6H_6SO_2$
C	50,38	50,66
H	4,33	4,26
S	22,20	22,55

La combustione venne fatta con un miscuglio di ossido di rame e di cromato di piombo; la determinazione di zolfo col metodo Carius.

La parte acquosa estratta con etere, mi fornì nuovo acido benzensolfinico.

L'etere primitivo venne trattato con acqua ed acido acetico. Lavato ripetutamente con carbonato sodico e distillato dopo averlo asciugato su cloruro di calcio fuso mi fornì della clorobenzina e del difenile.

La presenza del difenile, come ha dimostrato Grignard si deve nella preparazione del composto organo-metallico come prodotto secondario che risulta analogamente a quanto ho detto avanti dall'unione dei due alchili, agendo cioè sul prodotto organo-magnesiaco formatosi il resto dell'etere alogenato che non ha ancora reagito col magnesio.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Br \end{matrix}\!\!>\!Mg + C_6H_5Br = C_6H_5 . C_6H_5 + MgBr_2$$

Questa reazione secondaria avviene in modo più sensibile col crescere della complessività della formola dell'alchile [1].

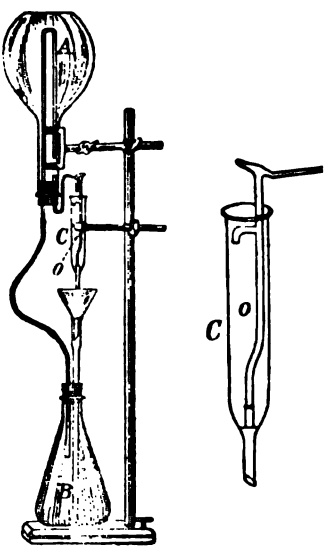
Roma, Istituto chimico della R. Università, gennaio 1905.

Due nuovi apparecchi per laboratorio.

Nota di O. ANGELUCCI.

Apparecchio automatico per il lavaggio dei precipitati.

L'utilità di un apparecchio automatico per il lavaggio dei precipitati, e gli inconvenienti che, qual più qual meno, hanno questi fino ad ora in uso, mi hanno spinto a far conoscere un mio apparecchio ideato or son tre anni, e che la Ditta M. Wallach Nachfolger ha costruito insieme al secondo più sotto descritto.



Esso si compone:

1° Di un pallone *A* della capacità di 2 o 3 litri;

2° Di un vaso di tantalo *C*;

3° Di un altro recipiente inferiore *B*.

1° Il pallone *A* serve a contenere ed a somministrare il liquido con cui si deve fare il lavaggio. Esso è capovolto e chiuso con un tappo a due fori in uno dei quali viene fissato un tubo ricurvo per il passaggio dell'aria, e nell'altro un tubo a Z che serve per l'uscita del liquido.

[1] Annales de Chimie et de Physique, 24, 1901.

2° Il liquido che esce dal pallone *A* per il tubo a **Z** cade nel vaso di tantalo *C*. Questo ha il sifone *o* smontabile, disposizione che permette di regolare la quantità di liquido necessaria per lavare i precipitati contenuti in filtri di diverso diametro. Questo si ottiene togliendo il sifone ed innestando alla sua estremità superiore, un tubicino di gomma tale da permettere di utilizzare 10, 20, 30, ecc. cm^3 di liquido, se così è necessario. Dal vaso di tantalo il liquido cade nell'imbuto in cui si deve fare il lavaggio, e perchè ciò avvenga bene, è preferibile far cadere il liquido sopra un imbuto capovolto su quello contenente il precipitato. In questo modo passando il liquido uniformemente all'intorno trascina al fondo del filtro la parte solida.

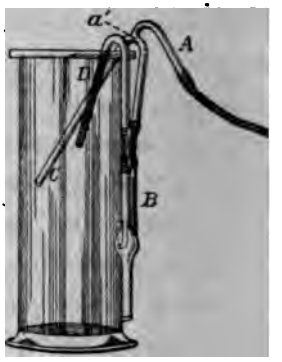
3° Il liquido di lavaggio si raccoglie nel recipiente *B*. Questo è munito di un tappo a due fori a perfetta tenuta attraverso ai quali passano due tubi. L'uno del diametro di un centimetro circa, (è necessario così per evitare che il liquido che cade dall'imbuto trascini seco dell'aria) riceve il liquido di lavaggio e serve contemporaneamente a sostenere l'imbuto. Esso va fino al fondo del recipiente e deve pescare nel liquido. L'altro serve all'uscita dell'aria che viene scacciata dal liquido di lavaggio, ed a regolare la quantità di liquido totale necessaria, cessando l'apparecchio di funzionare appena il liquido arriva alla estremità del tubo.

Unita l'estremità esterna di esso con la parte del tubo ricurvo che esce fuori dal vaso *A*, per mezzo di un tubo di gomma, e regolato il tantalo secondo la capacità del filtro, s'incomincia a lavare il precipitato con la spruzzetta, avendo cura che il vaso di tantalo funzioni quando non vi è più liquido nel filtro dove è il precipitato. Si copre allora il filtro con l'imbuto capovolto e l'apparecchio seguiterà così a funzionare fino a che non sarà passata la quantità di liquido voluta.

Sifone alimentatore a livello costante.

È questo un apparecchio molto utile nei laboratori di chimica

in tutti i casi in cui si abbia bisogno di far circolare l'acqua un ambiente qualsiasi. Esso funziona nel modo seguente:



L'acqua entra per il tubo *A*, e nel punto *a'* si divide in due parti: quella che scende per la branca *B* produce l'aspirazione che riflette all'estremità del tubo *D*; l'altra va per la branca *C* nel recipiente destinato all'operazione. Il livello dell'acqua viene regolato per mezzo del tubo *D*, all'estremità del quale si potrà aggiungere un pezzo di tubo di gomma quando si voglia mantenere più basso il livello.

Istituto chimico farmaceutico dell'Università di Roma.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

Su alcune proprietà dell'uranato ammonico.

Nota di F. GIOLITTI.

Ebbi già occasione [1] di far notare le gravi difficoltà che si incontrano, e gli errori in cui si può facilmente incorrere nella determinazione quantitativa dell'uranio, quando lo si precipiti come uranato ammonico dalle soluzioni che lo contengono allo stato di sale di uranile. Proposi anzi allora un altro metodo per la determinazione dell'uranio: metodo applicabile in un gran numero di casi, e fondato sulla insolubilità dell'ossifluoruro uranoso $UOFl_2$. Ricercando ora le cause di errore del primo metodo, già noto da molto tempo, mi venne fatto di riconoscerne due: forse le sole; certamente però le più importanti. E poichè la conoscenza di tali cause d'errore permette di stabilire alcune norme pratiche atte ad evitarle, non mi parve privo d'interesse lo studiare ed il pubblicare brevemente i principali risultati ottenuti.

L'uranato ammonico ottenuto trattando a caldo una soluzione di cloruro di uranile con ammoniaca, si separa sotto forma di un precipitato giallo voluminoso, mentre la soluzione rimane perfettamente limpida ed incolora. Aggiungendo acqua contenente circa il 10 % di ammoniaca concentrata, al precipitato, separato per decantazione dalla maggior parte della soluzione nella quale si è formato, in poco tempo esso torna a deporsi completamente in modo da render facile un'altra decantazione. Quando però si ripeta più volte questa operazione, si giunge ad un punto in cui l'uranato ammonico non si separa più dal liquido se non in parte, e dopo un tempo lunghissimo: e se, dopo che ha avuto luogo la separazione del precipitato (ciò che richiede, in generale, dai dodici ai quindici giorni) si analizza la soluzione sovrastante, limpida ma un po' giallognola, non vi si trovano più che tracce di cloro, mentre è facile riconoscervi la presenza di uranio. Decantando il

[1] Gazz. chim. ital., XXXIV, II, pag. 166.

liquido e versando sul precipitato nuova soluzione ammoniacale, si ottiene una sospensione di uranato ammonico che depone il precipitato soltanto in parte, e ancor più lentamente della precedente, lasciando una soluzione limpida, se osservata per trasparenza, un po' opalescente, se per riflessione, di colore giallo-chiaro, contenente dal 0,05 al 0,07 % di uranio. Questa soluzione, trattata con piccole quantità di un sale (p. es. di cloruro ammonico) depone un precipitato gelatinoso giallo, che dopo lavaggi ripetuti fino ad eliminare il sale aggiunto, si ridiscioglie nell'acqua pura. La soluzione passa inalterata attraverso i filtri, mentre il precipitato gelatinoso, prodottovi da tracce di sali, li attraversa soltanto in parte, ostruendone rapidamente i pori.

Non intendendo occuparmi per ora dettagliatamente delle interessanti proprietà di questo nuovo idrosolo, delle quali dovrò trattare altra volta insieme a quelle di altri corpi analoghi, mi limito ad accennare ad alcune di esse, facendo notare le condizioni sperimentali meglio atte ad evitarne la formazione, causa di gravi difficoltà ed errori nella determinazione quantitativa dell'uranio.

L'idrosolo dell'uranato ammonico ha proprietà analoghe, sotto molti punti di vista, a quelle del fluoruro di calcio, ottenuto e descritto da Paternò e Mazzucchelli [1]. Per la sua stabilità, che esso conserva anche in presenza di forti quantità di ammoniaca, si presta anch'esso assai bene allo studio dei colloidi misti, sopratutto coi prodotti della coagulazione degli idrati colloidali, ottenuti per azione dell'ammoniaca. Contrariamente a ciò che avviene per l'idrosolo dell'idrato ferrico preparato secondo il Péan de Saint Gilles [2], esso reagisce immediatamente cogli acidi forti anche diluiti, dando soluzioni di sali di uranile e di ammonio, nè in questo caso si osserva la separazione della più piccola quantità di quello che Graham chiama l'idrosolo solido: quest'ultimo se ne separa invece per aggiunta di quantità anche piccole di un sale qualunque molto dissociato in soluzione acquosa, e facilmente si ridiscioglie nell'acqua pura. Fra i vari sali di ammonio, il cloruro è quello che pro-

(1) Gazz. chim. ital., 43, I, pag. 319.
(2) Ann. de Chim. et de phys. [3], 46, pag. 47.

duce la coagulazione più rapidamente ed in modo più completo. Il nitrato d'ammonio è meno adatto a questo scopo, sebbene anche esso produca in un tempo abbastanza breve, una completa coagulazione.

Ciò premesso, si spiega l'insufficienza dell'artificio proposto dal Rose [1] per poter raccogliere facilmente sul filtro il precipitato di uranato ammonico, e consistente nel mantenere sempre forti quantità di ammoniaca nella soluzione dalla quale l'uranato ammonico si separa: l'ammoniaca, infatti, come ho già osservato, non impedisce per nulla la formazione dell'idrosolo di uranato ammonico. E' invece necessario che, fino dalla prima decantazione, siano presenti almeno piccole quantità di un sale: meglio di tutti il cloruro ammonico.

Secondo le prove da me eseguite, il miglior modo di procedere per lavare e raccogliere il precipitato di uranato ammonico, sarebbe il seguente:

Poichè il lavare questo sale a lungo sul filtro è assai difficile, a causa della tendenza ch'esso ha, anche se precipitato a caldo con eccesso d'ammoniaca in presenza di cloruro ammonico, a penetrare dopo un certo tempo nei pori dei filtri più compatti, ostruendoli, val meglio purificarlo mediante molti lavaggi per decantazione con acqua bollente contenente dal 0,2 al 0,5 % di cloruro ammonico (o di un altro sale volatile) ma esente di ammoniaca libera: dirò fra poco il motivo di quest'ultima esclusione, contraria a quanto prescrive il Rose (l. c.).

La soluzione, portata al volume di 300°-400° cm³., e contenente da gr. 0,1 a gr. 0,2 di uranio allo stato di sale di uranile, e circa un grammo di cloruro ammonico, è riscaldata all'ebollizione, in una capsula di platino o di porcellana: interrotta all'ebollizione si aggiunge a poco a poco, agitando continuamente il liquido nella capsula, una soluzione di ammoniaca diluita (circa una parte di ammoniaca concentrata per dieci parti di acqua) fino a che il liquido ne abbia nettamente l'odore: come ho già detto, si deve evitare di aggiungere un forte eccesso di ammoniaca. Il precipitato di uranato ammonico, ottenuto in queste condizioni, si raccoglie rapidamente in fondo alla capsula, così che è facile decantare

[1] Traité complet de Chimie analitycque, II, pag. 243.

circa i cinque sesti del liquido su di un filtro, senza farvi cadere nulla del precipitato.

Dopo alcuni lavaggi per decantazione, eseguiti sempre con la soluzione bollente di cloruro ammonico [1] si giunge ad ottenere un liquido quasi del tutto esente dalle sostanze fisse che potevano esistere nella materia sottoposta all'analisi, e dell'ammoniaca aggiunta in principio in piccolo eccesso: esso contiene invece la quantità di cloruro ammonico necessaria ad impedire che il precipitato rimanga sospeso nel liquido allo stato colloidale. E' allora facile raccogliere il precipitato sul filtro, e completare il lavaggio con una piccola quantità della soluzione di cloruro ammonico. Nel calcinare poi l'uranato ammonico, sia al contatto dell'aria per trasformarlo in ossido salino U_3O_8, sia in corrente di idrogeno per ottenere l'ossido uranoso UO_2, bisogna avere l'avvertenza di riscaldarlo prima debolmente, con una piccola fiamma che giunga appena a lambire il fondo del crogiuolo, fino a scacciare tutto il cloruro ammonico ch'esso trattiene: poichè, se lo si riscalda rapidamente a temperatura elevata, l'acido cloridrico che si produce nella dissociazione del cloruro ammonico, forma delle piccole quantità di cloruro di uranile che, per la sua volatilità è causa di perdite di uranio che possono giungere fino all'1 o al 2 %. Ciò risulta da un gran numero di tentativi di analisi eseguiti su vari sali di composizione nota, ed operando ora nell'uno ora nell'altro modo: mi pare però inutile il riportare qui la serie dei risultati ottenuti, che presenterebbero poco interesse.

Si può, del resto, evitare questa precauzione nel calcinare, sostituendo il nitrato ammonico al cloruro: ma ho già detto che quest'ultimo sale non pare abbia sull'idrosolo dell'uranato ammonico un potere coagulante tanto intenso come il cloruro, così che a me pare preferibile seguire il primo metodo.

Ho detto prima che è necessario precipitare l'uranato ammonico aggiungendo soltanto un piccolo eccesso di ammoniaca, ed

[1] Operando nel modo indicato, non occorre più di mezz'ora per ripetere da sei a sette volte la decantazione: ciò che, data la forte proporzione del liquido decantato ad ogni volta, costituisce già un lavaggio del tutto sufficiente per un'ordinaria analisi.

eliminare anche questo al più presto: la ragione di questa osservazione sta nel fatto che le soluzioni di ammoniaca, assorbendo facilmente (soprattutto se concentrate) l'anidride carbonica dell'atmosfera, nel tempo, inevitabilmente piuttosto lungo, durante il quale hanno luogo i lavaggi per decantazione, scioglie delle quantità sensibili di uranato ammonico allo stato di carbonato doppio di uranile e d'ammonio UO_2CO_3 $2(NH_4)_2CO_3$.

Questo fatto risulta già in modo evidente dall'osservazione del colore giallo che assume il liquido sovrastante ad un precipitato di uranato ammonico, in presenza di un forte eccesso di ammoniaca. Tale colorazione appare già intensa dopo due o tre giorni quando il liquido ammoniacale contenuto in un ordinario bicchiere da precipitazione, coperto solo incompletamente da un vetro di orologio, sia lasciato in una camera da lavoro del laboratorio, dove le fiamme a gas producono sempre molta anidride carbonica.

Ma anche in un tempo assai più breve si sciolgono in queste condizioni quantità sensibili di uranio: così, ad esempio, avendo precipitato con eccesso di ammoniaca l'uranato ammonico da una soluzione acquosa contenente gr. 1,5 di nitrato di uranile, ed avendo lasciato a sè nell'ambiente del laboratorio per sei ore il precipitato dopo averlo lavato più volte per decantazione con soluzione ammoniacale di cloruro ammonico al 0,3 %, il liquido sovrastante al precipitato conteneva circa il 0,01 % di uranio.

Che la soluzione contenga poi realmente il sale $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$, lo provano le analisi del sale che cristallizza dal liquido ottenuto facendo passare, durante circa un'ora, una corrente di anidride carbonica attraverso una sospensione di uranato ammonico in acqua contenente il 0,3 % dl cloruro ammonico e il 5 % di ammoniaca.

Ottenni infatti, coll'analisi dei piccoli cristalli gialli, che si separarono dalla soluzione, i seguenti risultati:

Gr. 0,4102 del sale, diedero gr. 0,2155 di U_3O_8, pari a gr. 0,1828 di uranio.

Gr. 0,3815 del sale, diedero gr. 0,2023 di U_3O_8, pari a gr. 0,1716 di uranio.

Gr. 0,5080 del sale diedero gr. 0,1266 di anidride carbonica.

Gr. 0,4445 contengono gr. 0,05707 di ammoniaca.

Quindi:

	Trovato	Calc. per $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$
U %	44,57–44,98	45,62
CO_2 %	24,91	25,25
NH_3 %	12,84	13,04

Nè vale ad evitare questa causa d'errore l'eseguire la precipitazione ed i lavaggi con soluzioni bollenti, poichè, come ho dimostrato altra volta [1], la decomposizione in soluzione acquosa del carbonato doppio $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$ in acido uranico, ammoniaca e anidride carbonica, non è completa nemmeno a 100°.

Quindi le condizioni migliori per evitare le due cause di errore ricordate sono: di fare la precipitazione in presenza di cloruro o di nitrato ammonico (dal 0,2 al 0,5 % nella soluzione del sale di uranile) con piccolo eccesso di ammoniaca, e di lavare più volte per decantazione il precipitato con soluzione al 0,3 % di cloruro o di nitrato ammonico, in modo da eliminare la piccola quantità di ammoniaca libera, e da rendere inutile un lungo lavaggio sul filtro.

Aggiungo infine l'indicazione di un altro mezzo atto a render ancor più facile il raccogliere sul filtro l'uranato ammonico, sebbene esso si basi sulla formazione di un corpo il cui studio è ancora in corso, e del quale non posso ancora nemmeno dare l'esatta composizione.

Se, dopo aver lavato molte volte per decantazione l'uranato ammonico colla soluzione di cloruro d'ammonio, fino ad aver eliminata completamente l'ammoniaca libera, lo si agita con la stessa soluzione, facendovi passare una corrente di anidride carbonica, il precipitato, prima voluminoso e leggero, assorbe anidride carbonica, e si trasforma in poco tempo in una polvere cristallina pesante di color giallo molto chiaro, che si raccoglie rapidamente in fondo al liquido nel quale si è formata e che può facilmente essere raccolta e lavata con acqua su di un comune filtro di carta. Seccata e calcinata fortemente in crogiuolo di platino, si trasforma facilmente nell'ossido salino U_3O_8.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

[1] Gazz. chim. ital., XXXV, II, 170.

Sui fenomeni di equilibrio fra gli idrati del solfato uranoso.

I. Su alcune proprietà del solfato uranoso.

Nota di F. GIOLITTI e G. BUCCI.

Ebelmen [1], in una lunga memoria nella quale descrive un gran numero di composti dell'uranio, parla di un solfato uranoso, da lui preparato sia concentrando la soluzione dell'ossido salino di uranio nell'acido solforico diluito, sia riducendo sotto l'azione della luce solare diretta una soluzione di solfato di uranile addizionata di una piccola quantità di alcool. In tutte e due i casi si separano dei cristalli verdi che, asciugati fra carta, dànno all'analisi numeri corrispondenti alla formola $U(SO_4)_2 . 4H_2O$. Nelle analisi riferite dall'Ebelmen la quantità d'acqua (determinata soltanto per differenza) oscilla tra 14,40 % e il 16,17 %.

D'altra parte il Rammelsberg facendo cristallizzare una soluzione di ossidulo di uranio nell'acido solforico bollente, e il Peligot [2] trattando con acido solforico una soluzione di cloruro uranoso, ottennero cristalli verdi di solfato uranoso con otto molecole d'acqua: $U(SO_4)_2 . 8H_2O$.

Recentemente poi il Kohlschütter [3], studiando gli ossalati uranosi, pei quali tenta dimostrare formole complesse di acidi ossalouranici, osserva che, trattando con acido solforico l'ossalato $U_2(C_2O_4)_4 . 12H_2O$, si possono ottenere successivamente i tre sali $U_2(C_2O_4)_2SO_4 . 12H_2O$; $U_2(C_2O_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$; e $U(SO_4)_2 . 4H_2O$. La soluzione di quest'ultimo sale nell'acido solforico diluito (soluzione che secondo il Kohlschütter conterrebbe il sale acido $U_2(SO_4)_4 . SO_4H_2$) lascia deporre per lenta evaporazione grossi cristalli verdi, più stabili dei precedenti, e insolubili nell'acido solforico diluito. La loro composizione corrisponde alla formola $U(SO_4)_2 . 4H_2O$, ma a causa dei loro caratteri, diversi da quelli del sale di ugual composizione dal quale provengono, e pel fatto ch'essi si separano sempre da soluzioni in cui è presente il sale $U_2(SO_4)_4 . SO_4H_2$, il

(1) Ann. d. Chim. et de phys. [3], 5, pag. 189 e Ann. d. Pharm., 43, pag. 286.
(2) Ann. d. Chim. et de phys. [3], pag. 33.
(3) Ber. d. d. Chem. Ges. 34, 3619.

Kohlschütter attribuisce loro la formola raddoppiata $U_2(SO_4)_4 . 8H_2O$. La soluzione del sale $U(SO_4)_2 . 4H_2O$ nell'acido solforico diluito, addizionata di acido solforico concentrato, lascia deporre un sale, al quale Kohlschütter dà le formole $U(SO_4)_2 . 2H_2O$.

Per quanto ci consta, del solfato uranoso non sarebbero finora conosciuti altri gradi di idratazione, oltre ai tre indicati; cioè l'ottoidrato, il tetraidrato e il bi-idrato.

Le osservazioni dei varii sperimentatori sono poi concordi per ciò che riguarda le proprietà di questi sali: trattati con acqua essi si decompongono trasformandosi nel solfato basico $UOSO_4 . 2H_2O$, insolubile nell'acqua; riscaldati perdono acqua, poi si ossidano trasformandosi in solfato di uranile; e, infine, calcinati fortemente, perdono tutto l'acido solforico, lasciando un residuo di ossido salino di uranio.

Come si vede questi dati, oltre all'essere spesso discordanti e indeterminati, sono assolutamente insufficienti come base di uno studio sistematico degli stati di equilibrio fra i varii idrati del solfato uranoso. Essendoci proposto quest'ultimo studio, come quello che, data l'analogia dell'Uranio col Torio, prometteva di prestarsi all'osservazione di fenomeni interessanti, cominciammo col riprendere lo studio delle proprietà e dei modi di preparazione dei solfati uranosi.

Quanto al materiale di partenza per le nostre ricerche, ci servimmo ora dell'acetato di uranile puro, ora del carbonato doppio di uranile e d'ammonio: l'uno o l'altro sale, calcinati fortemente e a lungo si trasformano in ossido salino U_3O_8, il quale a sua volta, ossidato con acido nitrico, trattato con acido solforico concentrato, e riscaldato fino ad eliminare l'eccesso di quest'ultimo fornisce il solfato di uranile puro e secco.

Per ciò che riguarda i metodi di analisi abbiamo seguito i più semplici. Determinammo sempre l'acido solforico, precipitandolo come solfato di bario da soluzioni bollenti, acide per acido nitrico. La determinazione dell'uranio la facemmo a seconda dei casi: evaporando a secco le soluzioni in capsula di platino, calcinando il residuo a contatto dell'aria fino a trasformarlo in ossido salino U_3O_8, e calcinandolo nuovamente in corrente di idrogeno per ridurlo a protossido UO_2: ovvero, secondo il metodo proposto da

Bélohoubek [1], riducendo le soluzioni di uranio (che nel nostro caso non contenevano acido cloridrico), con zinco ed acido solforico e titolandole con soluzione di permanganato potassico. Il primo metodo dà buoni risultati, anche limitandolo alla trasformazione in U_3O_8 per calcinazione a contatto dell'aria in crogiuolo di platino. Il secondo metodo (volumetrico), dà anch'esso buoni risultati, qualora si adoperino soluzioni abbastanza diluite (contenenti non più del 0,5 % di uranio); in caso contrario, la colorazione gialla dovuta al sale uranile che si forma nella soluzione per azione del permanganato potassico, non permette di distinguere l'apparire della colorazione rosea che indica la fine della reazione.

Riprendemmo, prima di tutto, lo studio dei sali che si ottengono riducendo il solfato di uranile mediante l'acool etilico sotto l'azione della luce solare; e potemmo subito riconoscere la causa della discordanza fra i risultati ottenuti dal Peligot (l. c.) e quelli ottenuti dall'Ebelmen. I solfati $U(SO_4)_2 . 4H_2O$ e $U(SO_4)_2 . 8H_2O$ possono infatti ottenersi ambedue con questo metodo semplicemente variando le proporzioni dei componenti nella miscela di alcool, acqua, acido solforico e solfato di uranile che si espone all'azione della luce solare: anzi, in alcuni dei saggi che facemmo per determinare le condizioni cui si forma l'uno o l'altro dei sali, ottenemmo anche corpi dotati di proprietà diverse, e che studieremo in seguito. Riportiamo le osservazioni fatte su varie miscele:

1ª Per 1 gr. di solfato di uranile anidro, 4 gr. di acqua, 2 gr. di alcool a 95° e 0,863 gr. di acido solforico. Si separano, dopo alcune ore di esposizione alla luce solare diretta, dei cristalli di colore verde cupo, la cui composizione (come risulta dalle analisi riferite in seguito) corrisponde alla formola $U(SO_4)_2 . 8H_2O$. Anche aumentando di molto la quantità dell'acido solforico, purchè non mutino quelle degli altri componenti, si separa sempre lo stesso sale.

2ª 1 gr. di solfato di uranile, 12 gr. d'acqua, 6 gr. di alcool e, successivamente in tre saggi diversi, gr. 3,12; 3,45; e 4,68 di acido solforico: si separa sempre il solfato tetraidrato $U(SO_4)_2 . 4H_2O$, come dimostrano le analisi riferite più avanti.

3ª Si separa pure il tetraidrato da una miscela di 1 gr. di

[1] Zeitschr. f. analyt Chem., VI, pag. 120.

solfato di uranile per 6 gr. di alcool a 95° e gr. 0,9 di acido solforico, senza aggiunta di altra acqua.

4ª 1 gr. di solfato di uranile, 4 gr. di acqua, 0,9 gr. di acido solforico, e 8 gr. di alcool. Si separa una polvere di color verde-azzurro pallido, che, raccolta rapidamente sul filtro ad aspirazione e asciugata sulla porcellana porosa, rimanendo pochi minuti al contatto dell'aria, perde l'aspetto polveroso, trasformandosi, con perdita di peso, in una massa verde scura, compatta e vischiosa, poi dura, vetrosa, che studieremo in seguito.

5ª 1 gr. di solfato di uranile, 4 gr. di acqua, 6 gr. di alcool e 1,86 gr. di acido solforico. La polvere verde che dapprima si separa, si trasforma in poco tempo, in seno al liquido nel quale si è formata, in una massa fusa di color verde chiaro. Anche di questo corpo rimandiamo lo studio ad altra volta.

Ecco ora le analisi dei sali ottenuti nei saggi precedenti, e sempre da preparazioni diverse:

1ª Gr. 0,7239 del sale, diedero gr. 0,3484 di U_3O_8, pari a gr. 0,2955 di uranio.

Gr. 0,4360 del sale diedero gr. 0,2094 di U_3O_8, pari a gr. 0,1776 di uranio.

Gr. 0,5708 del sale diedero gr. 0,4657 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,191[illegible] di SO_4.

Gr. 0,2932 del sale diedero gr. 0,2395 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,09[illegible] di SO_4.

E riassumendo:

	Trovato		Calcolato $U(SO_4)_2 . 8H_2O$
	I	II	
U %	40,84	40,73	41,46
SO_4 %	33,56	33,59	33,45

2ª Gr. 0,3248 del sale diedero gr. 0,1806 U_3O_8, pari a gr. 0,153[illegible] di uranio.

Gr. 0,2316 del sale diedero gr. 0,1283 di U_3O_8, pari a gr. 0,108[illegible] di uranio

Gr. 0,5271 del sale diedero gr. 0,4966 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,204[illegible] di SO_4.

Gr. 0,2642 del sale diedero gr. 0,2481 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,1021 di SO_4.

Quindi:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato $U(SO_4)_2 . 4H_2O$
U %	47,16	47,00	47,45
SO_4 %	38,75	38,63	38,22

3ª Gr. 0,2152 del sale danno gr. 0,1197 di U_3O_8 pari a gr. 0,1015 di uranio. Quindi U = 47,18 %. in luogo del 47,45 % che si calcola pel tetraidrato

---

Da tutto ciò risulta fissata (ciò che soltanto, per ora, ci interessava) la composizione di miscele dalle quali si separa il solfato con otto molecole d'acqua, e di altre che dànno quello con quattro: risulta inoltre che nelle soluzioni contenenti una parte di alcool per due parti di acqua, la formazione dell'ottoidrato o del tetraidrato dipende dalla concentrazione della soluzione rispetto al solfato uranile, e non da quella relativa all'acido solforico.

Accenniamo ad alcune proprietà dei due sali; proprietà che debbono servirci di guida nello studio sistematico delle condizioni di equilibrio fra i varii idrati del solfato uranoso.

a) Il solfato uranoso ottoidrato $U(SO_4)_2 . 8H_2O$ si separa dalle soluzioni alcooliche sotto forma di piccoli cristalli di colore verde scuro.

Trattato con molta acqua si trasforma in parte, anche a freddo, in una polvere di color verde chiarissimo, mentre il resto del sale si discioglie: in due saggi eseguiti con quantità assai differenti di acqua e di sale di uranio, il residuo fu rispettivamente il 25 % e il 24,8 % della quantità di sale adoperata. La soluzione, riscaldata, lascia deporre nuove quantità della polvere chiara. che però si ridisciogliе col raffreddamento. Questa polvere, che raccogliemmo sul filtro e seccammo fra carta, è quasi insolubile nell'acqua ed ha la composizione di un solfato basico di uranio.

Infatti:

Gr. 0,3791 del sale diedero gr. 2737 di U_3O_8 pari a gr. 0,2322 di uranio.

Gr. 0,1665 del sale diedero gr. 0,0998 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,04106 di SO_4.

Quindi:

	Trovato	Calcolato per $UOSO_4 . 2H_2O$
U %	61,24	61,70
SO_4 %	24,66	24,85

Il solfato uranoso subisce dunque per azione dell'acqua una idrolisi parziale, il cui grado dipende naturalmeute dalla temperatura. Se però si tratta una quantita maggiore del sale con una quantità di acqua pura inferiore a quella che sarebbe necessaria a scioglierlo totalmente, a mano a mano che il sale si discioglie, il solfato basico, che si era dapprima formato, scompare, e si ottiene infine una soluzione satura del solfato neutro. Questo fatto, che ci permise di determinare la curva di solubilità del solfato neutro nell'acqua pura, l'osservammo costantemente a temperature superiori ai 25° C., salvo qualche raro caso, in cui, dopo aver agitato per lunghissimo tempo nel termostato la miscela di sale e d'acqna, osservammo la subitanea separazione di notevoli quantità del solfato basico. A temperature inferiori ai 20° C. osservammo invece quasi sempre la formazione del solfato basico, e solo in pochissimi casi riuscimmo ad avere la soluzione satura del sale neutro. Riferiremo più tardi i dati numerici relativi a queste esperienze: notiamo intanto che ci troviamo qui innanzi a fenomeni assai rimarchevoli di equilibrio metastabile: si tratta di forti ritardi delle trasformazioni del sistema: acqua-ossido uranoso-acido solforico; e vedremo che tali fenomeni di ritardo si presentano anche più nettamente nelle altre trasformazioni dello stesso sistema: sopratutto nell'equilibrio fra l'ottoidrato e il tetraidrato del solfato uranoso. Ci proponiamo di compiere tra breve lo studio delle condizioni e dei limiti di esistenza del solfato basico di uranio nelle miscele di acqua ed acido solforico.

L'acido solforico diluito (al 10 %) scioglie, alla temperatura ordinaria, circa un decimo del suo peso di solfato uranoso ottoidrato: dalla soluzione, lasciata evaporare lentamente, si separano dei bei cristalli di color verde scuro: le loro proprietà e una analisi mostrarono che si tratta ancora del solfato ottoidrato:

Gr. 0,4947 del sale, diedero gr. 0,2407 di U_3O_8, pari o gr. 0,2042 di uranio.

Il sale contiene perciò il 41,27 % di uranio, in luogo della quantità calcolata 41,46 %.

Il solfato $U(SO_4)_2 . 8 H_2O$, scaldato lentamente fuori del contatto dell'aria, comincia, al di sotto di 90° C., ad eliminare acqua, trasformandosi nel tetraidrato: infatti la massa cristallina, asciugata accuratamente fra carta per eliminare l'acqua separatasi pel riscaldamento, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1940 del sale diedero gr. 0,1104 di U_3O_8, pari a gr. 0,09365 di uranio.

Gr. 0,5346 del sale diedero gr. 0 5018 di $BaSO_4$ pari a gr. 0,2065 di SO_4.

Quindi:

	Trovato	Calcolato per $U(SO_4)_2 . 4 H_2O$
U %	48,27	47,45
SO_4 %	38,61	38,22

Continuando lentamente il riscaldamento, verso 300° C. il sale fonde di nuovo in una massa di color verde-scuro e tutta l'acqua si elimina, lasciando il solfato uranoso anidro $U(SO_4)_2$:

Gr. 0,4311 del sale, così ottenuto, diedero gr. 0,2784 di U_3O_8 pari a gr. 0.2362 di U.

Gr. 0,5360 del sale, diedero gr. 0,5782 di $BaSO_4$ pari a gr. 0,2379 di SO_4.

Quindi:

	Trovato	Calcolato per $U(SO_4)_2$
U %	54,78	55,38
SO_4 %	44,38	44,60

Infine, calcinando il sale fortemente ha luogo un'ossidazione del catione a spese dell'ossigeno di una metà dell'acido solforico contenuto nel sale: si sviluppa anidride solforosa, e rimane solfato di uranile anidro:

$$U(SO_4)_2 \rightarrow UO_2SO_4 + SO_2$$

Una calcinazione a temperatura ancor più elevata elimina totalmente l'acido solforico: rimane l'ossido salino U_3O_8.

Il solfato uranoso ottoidrato mantenuto nella stufa ad acqua perde rapidamente sei molecole d'acqua, continuando poi a perderne ancora con grandissima lentezza.

Infatti:

Gr. 0,5581 del sale, mantenuti nella stufa ad acqua per circa 8 ore, perdettero gr. 0,1067, cioè il 19,12 % corrispondente a *6,09* molecole d'acqua. Nelle successive otto ore perdette ancora grammi 0,0029, cioè il 0,52 %, quantità corrispondente a *0,16* molecole d'acqua.

Altrettanto chiaro è il comportamento del sale nell'essiccatore alla pressione ordinaria e a pressione ridotta:

1° Gr. 1,2269 di $U(SO_4)_2 . 8H_2O$ tenuto in un essiccatore, con acido solforico, alla pressione atmosferica perdette, nei tempi sotto indicati, le seguenti quantità di acqua:

Tempi (ore)	Perdite di peso
7	0,0166
23	0,0339
32	0,0355
60	0,0388
96	0,0427
119	0,0452
169	0,0501
214	0,0531
262	0,0542
302	0,0552

La perdita di gr. 0,0382 corrisponde alla perdita di una molecola d'acqua.

2° Gr. 1,7107 di $U(SO_4)_2 . 8H_2O$, tenuto in un essiccatore con acido solforico, alla pressione di 19-20 mm. di mercurio, perdette, nei tempi sotto indicati, le seguenti quantità di acqua:

Tempi (ore)	Perdite di peso
31	0,2166
55	0,2733
95	0,3027
119	0,3125
151	0,3211
191	0,3302
224	0,3401
263	0,3451
320	0,3507

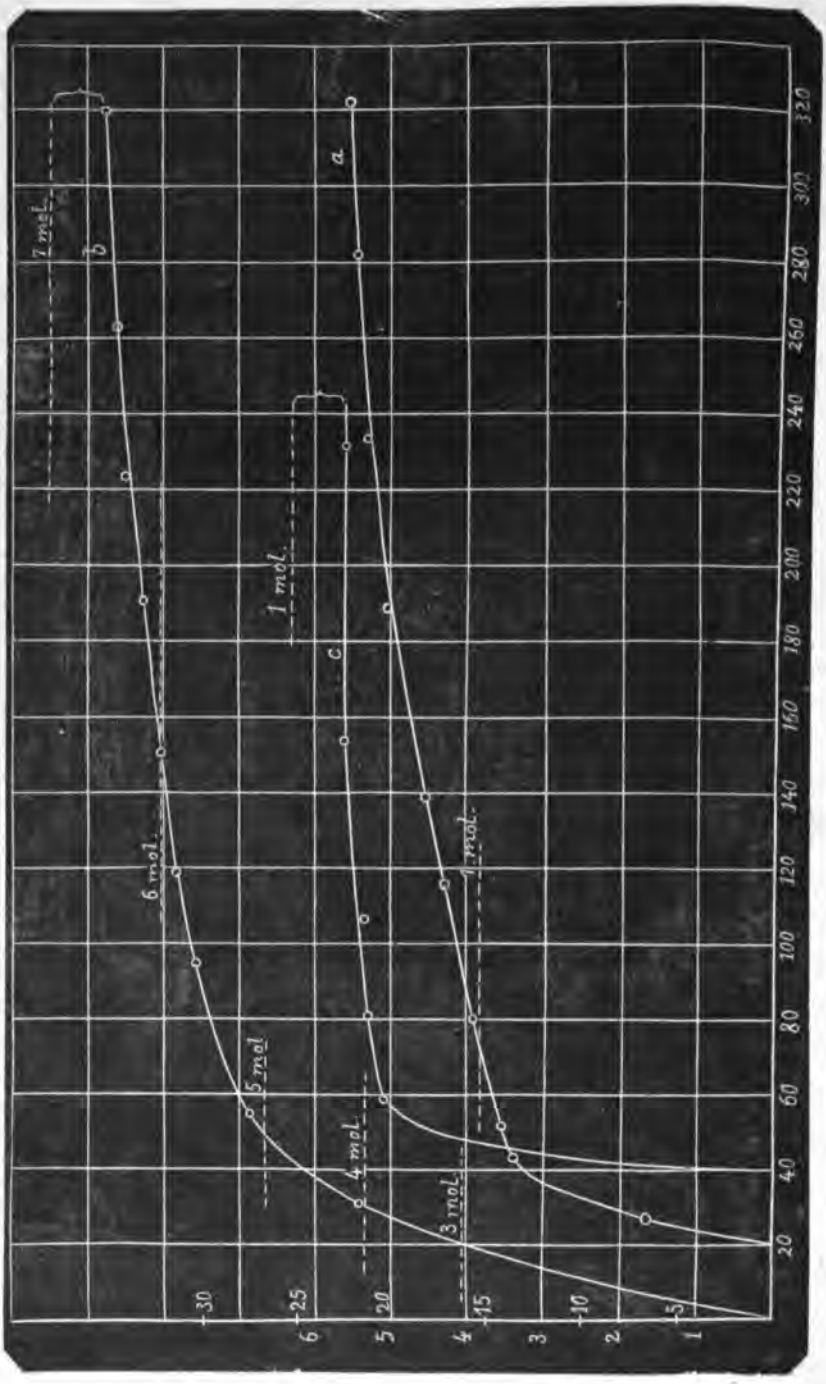
La perdita di gr. 0,0536 corrisponde alla perdita di una molecola d'acqua.

I numeri sono riportati nel seguente diagramma: i numeri a destra dell'asse delle ordinate corrispondono alle perdite di peso nella seconda esperienza: quelli a sinistra, a quelle della prima: le due curve sono, per maggiore chiarezza, spostate di 20 unità sull'asse delle ascisse, l'una rispetto all'altra.

Senza tentar nemmeno di dedurre da queste esperienze, secondo Müller Erzbach [1], dei valori per le tensioni di vapor di acqua nel sale, ne risultano però con grande evidenza le differenze fra le tensioni di vapore dei due sistemi $U(SO_4)_2.8H_2O$ ed $U(SO_4)_2.7H_2O$ nella prima serie di esperienze e dei due $U(SO_4)_2 . 8H_2O$ ed $U(SO_4)_2 . 2H_2O$ od $U(SO_4)_2 . 3H_2O$ nella seconda serie. La troppa lentezza del processo di disidratazione nella prima esperienza, la sua troppa rapidità nella seconda, fanno sì che in ciascuna di esse non possa notarsi che una delle variazioni di velocità: ciò risulta evidente dall'inclinazione stessa dei rispettivi rami di curva nel diagramma. Dovremo dunque ammettere l'esistenza dei solfati $U(SO_4)_2 . 7H_2O$; $U(SO_3)_2 . 3H_2O$ ed $U(SO_4)_2 . 2H_2O$: quest'ultimo fu già osservato dal Kohlschütter (l. c.).

6) Il solfato uranoso tetraidrato $(USO_4)_2 . 4H_2O$ ha, naturalmente, proprietà analoghe a quelle dell'ottoidrato: riscaldato fuori

[1] Ann. d. Phys. [2], 23, pag. 607; [2], 29, pag. 655; 27, pag. 623; Ber. d. d. Chem. Ges., 1886, pag. 127; Iahresb., 1887, pag. 171, ecc.


7 mol.
b
a
1 mol.
c
6 mol.
5 mol
4 mol.
3 mol.
1 mol.
30
25
20
15
10
5
6
5
4
3
2
1
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320

el contatto dell'aria, dapprima perde anch'esso tutta l'acqua tra-
'ormandosi nel solfato anidro $U(SO_4)_2$; poi si trasforma successi-
ımente in solfato di uranile e in ossido salino U_3O_8. Trattato con
qua subisce anch'esso (e più facilmente dell'ottoidrato) un'idro-
i: torneremo altra volta allo studio di questo fenomeno. La sua
ıubilità nell'acqua è assai minore di quella dell'ottoidrato.

La soluzione di questo sale nell'acido solforico diluito, evapo-
ta alla temperatura ordinaria (25°), lasciò sempre deporre i piccoli
istalli di color verde chiaro, solubili nell'acido solforico diluito,
ratteristici del tetraidrato: nè mai ci accadde di ottenere in tal
odo i grossi cristalli di color verde scuro, insolubili nell'acido
lforico diluito, ottenuti in tal modo dal Kohlschütter (l. c.).

Il tedraidrato $U(SO_4)_2 . 4H_2O$, mantenuto accanto ad acido
lforico concentrato in un essiccatore in cui la pressione è ridotta
19-20 mm. di mercurio, perde rapidamente una molecola d'acqua,
le altre con grandissima lentezza.

Gr. 1,7623 del sale, in tali condizioni, perdettero, nei tempi
'o indicati, le seguenti quantità di acqua:

Tempi (ore)	Perdite di peso
19	0,0501
41	0,0529
67	0,0531
114	0,0561
192	0,0559

La perdita di gr. 0,0631 corrisponde alla perdita di una molecola
acqua. Anche questi numeri rappresentati dalla curva *c* nel
gramma precedente, mostrano bene la differenza delle tensioni
vapor d'acqua nei due sistemi $U(SO_4)_2 . 4H_2O$ ed $U(SO_4)_2 . 3H_2O$.

Sulle cause delle anomalie che i fenomeni osservati presentano,
neremo altra volta.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Sui fenomeni di equilibrio fra gli idrati del solfato uranoso.

II. L'ottoidrato e il tetraidrato del solfato uranoso.

Nota di F. GIOLITTI e G. BUCCI.

Avendo studiato i metodi di preparazione ed alcune proprietà dei due solfati uranosi $U(SO_4)_2 . 4H_2O$ e $U(SO_4)_2 . 8H_2O$, ci proponemmo di studiare le condizioni di equilibrio fra i due sali.

Abbiamo detto che il solfato $U(SO_4)_2 . 8H_2O$, scaldato verso 70° od 80° C., perde quattro molecole d'acqua, trasformandosi nel tetraidrato. Questo fatto è ancora confermato dall'osservazione microscopica delle trasformazioni che il sale subisce col riscaldamento: ad una certa temperatura, variabile da esperienza a esperienza, i cristalli dell'ottoidrato, che al microscopio appaiono grossi, trasparenti e ben formati, si trasformano rapidamente in un aggregato opaco di piccoli aghi, costituiti dal tetraidrato. Ciò posto, era naturale il tentar di stabilire la temperatura alla quale avviene il fenomeno. Cominciammo perciò coll'applicare il metodo termometrico, sebbene potessimo prevedere, pel nostro caso, la difficoltà di ricavarne indicazioni ben chiare: infatti, data la quantità assai piccola d'acqua che si separa in questa trasformazione (il 12,6 %) e la poca solubilità del tetraidrato che si forma, in luogo di aver (come avviene per molti sali) una vera « fusione », si ottiene una pasta, formata da minuti cristalli imbevuti di acqua, che non dà una buona aderenza col termometro: nondimeno si poterono notare arresti assai sensibili nell'ascesa della colonna di mercurio del termometro.

Le esperienze furono fatte scaldando in un bagno d'acqua fino a 100° un tubo a pareti sottili contenente da 15 a 20 gr. del sale finemente pestato, nella cui massa era immerso il bulbo di un termometro.

Nella prima esperienza la massa del sale, prima secca e polverosa, cominciò a inumidirsi e divenir pastosa a 82° C. A 83° si notò un sensibile arresto nell'ascesa del mercurio del termometro: poi, coll'aumentare della temperatura, l'acqua si evaporò, e nel tubo rimase una massa di color verde-chiaro, secca, durissima e

molto aderente alle pareti del tubo, costituita dal solfato tetraidrato $U(SO_4)_2 4 H_2O$.

Infatti:

Gr. 0,2871 del sale diedero gr. 0,1590 di U_3O_8, pari a gr. 0,1349 i uranio: cioè 46,98 di uranio, in luogo del calcolato 47.45 %.

Molte altre esperienze eseguite nelle identiche condizioni permisero di osservare sempre un arresto nell'aumento della temperatura: ma le temperature di arresto variavano molto da un'esperienza all'altra: i limiti estremi osservati furono 68° e 87°. Già da questo fatto risulta chiaramente che la trasformazione ha luogo in un campo nel quale il solfato ottoidrato è in uno stato di equilibrio metastabile. Ma ciò è dimostrato assai meglio dalle altre osservazioni che riferiamo.

Quando si tratta una data quantità del solfato ottoidrato con la metà circa del suo peso, di acqua, una piccola parte di esso si scioglie, un'altra si trasforma nel solfato basico $UOSO_4 . 2 H_2O$, e la maggior parte rimane inalterata in fondo al recipiente: a mano a mano che nuove quantità del sale neutro passano in soluzione, il solfato basico scompare, e si ottiene infine una soluzione satura del sale neutro, che può conservarsi inalterata. Questo, come già ebbimo ad osservare, è il caso più frequente: però accade talora (spesso a temperature basse: più di rado a temperature superiori ai 25° C.) che dopo un certo tempo che la miscela è agitata nel termostato, si torna a separare il solfato basico: escludiamo per ora questo caso, che studieremo più tardi, e ci limiteremo a considerare il primo, più semplice.

Elevando lentamente la temperatura della miscela si sciolgono nuove quantità del sale e quasi sempre si riesce a raggiungere la temperatura di ebollizione della soluzione, senza che da essa si separi alcuna nuova fase solida: la soluzione raffreddata depone grossi cristalli verdi del solfato ottoidrato, che, per riscaldamento, si ridisciolgono completamente. Ripetendo però più volte le elevazioni e gli abbassamenti successivi di temperatura, ad un dato momento (variabile a seconda dei casi) si osserva un forte intorbidamento della soluzione, e rapidamente se ne separa una gran quantità di piccoli cristalli di color verde-chiaro, costituiti dal solfato tetraidrato: riportiamo i risultati di due delle numerose analisi eseguite sul sale così ottenuto:

Gr. 0,3288 del sale, diedero gr. 0,1827 di U_3O_8, pari a gr. 0,1549 di uranio.

Gr. 0,2993 del sale, diedero gr. 0,1661 di U_3O_8, pari a gr. 0,1408 di uranio.

Cioè:

	Trovato		Calcolato per $U(SO_4)_2 . 4H_2O$
U %	47,12	47,06	47,45

La stabilità della soluzione dell'ottoidrato a tutte le temperature comprese all'incirca fra 18° e 105°, è però assai grande. Così che sono spesso necessari moltissimi tentativi per ottenerne la separazione del tetraidrato; e nemmeno l'aggiunta di qualunque quantità di cristalli del tetraidrato vale a produrre tale separazione. Ci troviamo quindi in condizione di poter mantenere in equilibrio lungo tutto un intervallo di temperatura di quasi 90° C. il sistema: acqua — solfato uranoso, distribuito nelle quattro fasi: vapore saturo — soluzione satura — solfato ottoidrato — solfato tetraidrato; sistema che, secondo la regola delle fasi, è, invece evidentemente invariante. E' facile vedere a quali interessanti osservazioni può dar luogo lo studio di questo sistema, per tutto ciò che riguarda la teoria degli equilibrii metastabili.

E' prima di tutto necessario stabilire la posizione del punto triplo corrispondente alle condizioni di equilibrio vero del sistema invariante del quale ci occupiamo: ciò che può farsi, come è noto, determinando le curve di solubilità dei due idrati.

A causa delle numerose difficoltà sperimentali, dipendenti dai fenomeni stessi di ritardo sia nella formazione del solfato basico, sia nelle trasformazioni fra i due idrati, non ci è stato ancora possibile determinare con assoluta esattezza il punto triplo del sistema: tale esatta determinazione sarà soltanto possibile quando avremo tutti i dati relativi ai limiti di esistenza del solfato basico. Potemmo però definire un intervallo di due a tre gradi nel quale dovrebbe aver luogo l'equilibrio vero. Riferiamo partitamente ciascuna delle esperienze eseguite per determinare le solubilità dei due sali, poichè ogni volta osservammo fatti degni di nota.

La soluzione, ottenuta agitando lungamente in un termostato un eccesso del sale con acqua, era raccolta, mediante un piccolo

filtro a sifone, in un recipiente pesato. Pesata la soluzione, vi determinavamo l'acido solforico allo stato di solfato di bario e l'uranio o volumetricamente col metodo di Belohoubek (con so'uzione titolata di permanganato potassico), o per pesata, evaporando a secco in crogiuolo di platino e pesando il residuo fortemente calcinato, come U_3O_8. Furono sempre fatte determinazioni di controllo.

a) *Solubilità del solfato* $U(SO_4)_2 8H_2O$.

1° a 18°. In parecchie esperienze non si ottennero risultati soddisfacenti, separandosi sempre il solfato basico: la soluzione conteneva in questi casi intorno al 4 % di SO_4 (corrispondente al 9 % di $U(SO_4)_2$ e il 2,5 di uranio (corrrispondente al 4,5 % di $U(SO_4)_2$.

Dopo varii tentativi ci riuscì però di ottenere la soluzione limpida del sale neutro, contenente il *10,17* % di $U(SO_4)_2$.

2° a 25°,6. Si ottenne assai più facilmente che a 18° la soluzione del sale neutro inalterato contenente il *13,32* % di $U(SO_4)_2$.

3° a 37°. Nei casi in cui ebbe luogo la separazione del solfato basico, la soluzione conteneva circa il 3,5 % di uranio (corrispondente al 6,3 % di solfato anidro,) e circa l'8 % di SO_4 (corripondente al 18 % circa di solfato anidro. La soluzione del solfato neutro conteneva il *19,98* % di $U(SO_4)_2$.

4° a 48°,2. A questa temperatura, e alle temperature più elevate, non osservammo mai la formazione di solfato basico. La soluzione conteneva il *28,72* % di $U(SO_4)_2$.

Accadde più volte che, avendo agitato lungamente la miscela di sale ed acqua nel termostato, dopo che il sale si era già disciolto raggiungendo la quasi completa saturazione e dando una soluzione di color verde oscurissimo, si separò rapidamente una gran quantità di piccoli cristalli verdi del tetraidrato. (L'analisi diede infatti il 46,96 % di uranio ed il 37,68 di SO_4, in luogo delle quantità calcolate 47,45 % di U e 38,22 % di SO_4). La soluzione assumeva in questo caso un color verde più chiaro, e non conteneva più che il 7,8 % di $U(SO_4)_2$, quantità che, come vedremo più avanti, corrisponde quasi esattamente alla solubilità del tetraidrato a questa temperatura.

5° a 62°. Si presentano fenomeni del tutto analoghi a quelli

osservati a 48°. La soluzione dell'ottoidrato contiene il 36,8 % di $U(SO_4)_2$.

6° a 93° Gli stessi fenomeni si ripetono. La soluzione contiene il 63,2 % di $U(SO_4)_3$.

b) *Solubilità del solfato* $U(SO_4)_2 . 4H_2O$.

Anche nelle soluzioni del solfato tetraidrato la formazione del solfato basico ha luogo più facilmente alle temperature più basse. Riferiamo i risultati di quattro determinazioni:

1° a 24°	la soluzione	contiene il	9,8 %	di $U(SO_4)_2$.
2° a 37°	»	»	8,3 %	»
3° a 48°,2	»	»	8,1 %	»
4° a 63°	»	»	s,3 %	»

Di tutti questi risultati diamo la solita rappresentazione grafica. Come si vede il diagramma spiega perfettamente tutti i fenomeni osservati. L'ottoidrato, che a temperature inferiori a 18°-20° è la forma stabile in cui cristallizza il solfato uranoso (poichè ha solubilità minore del tetraidrato) è invece labile al di sopra di questo limite di temperatura dove la forma stabile è il tetraidrato. La temperatura corrispondente all'equilibrio « vero » del sistema invariante — acqua — $U(SO_4)_2 . 4H_2O$ — $U(SO_4)_2 . 8H_2O$ —, è compresa fra 18° e 20°.

Tale sistema può però anche facilmente realizzarsi a tutte le temperature comprese all'incirca fra 18° e 105, trovandosi allora naturalmente, in condizioni di equilibrio metastabile: ciò che è in accordo con tutti i fatti osservati. È questo uno dei casi più notevoli di tale specie di equilibrio, e crediamo interessante il completarne lo studio; ciò che speriamo di fare quanto prima.

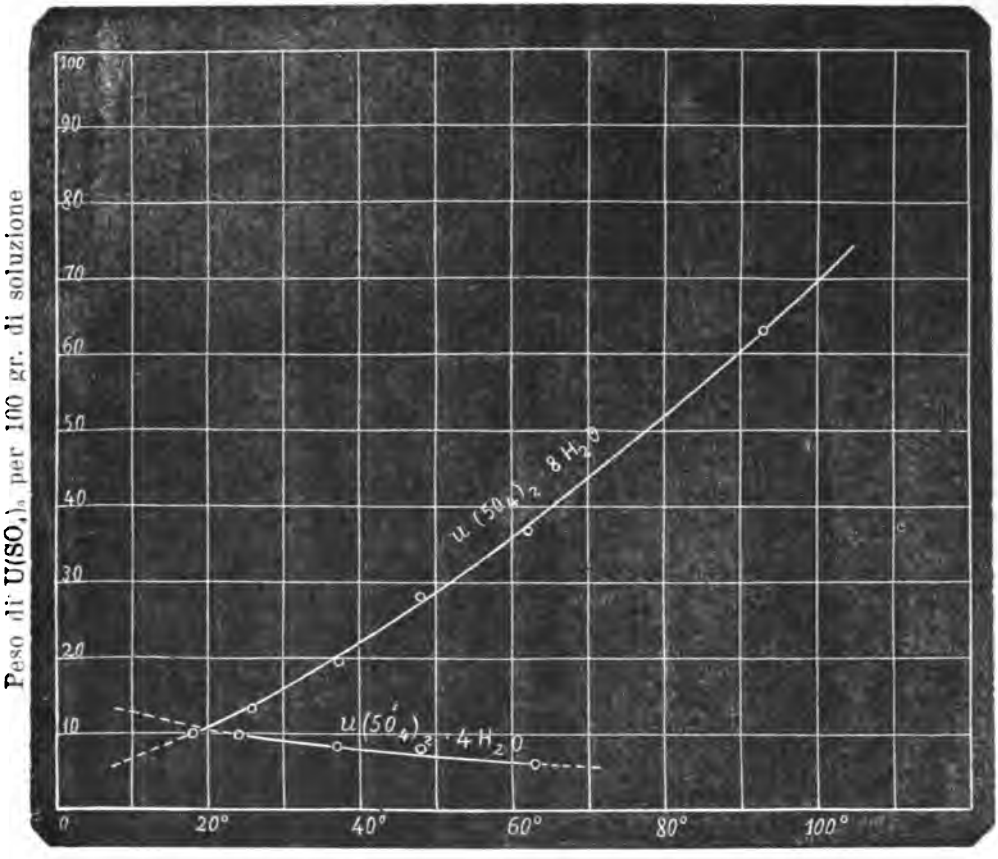
Facciamo osservare come il presente caso sia in pieno accordo colla regola enunciata dal Van't Hoff [1], secondo la quale la tendenza a manifestare dei « ritardi » nei fenomeni di equilibrio sarebbe maggiore pei sistemi costituiti da acidi e basi di maggior

[1] Arch. Néerland. 1902.

valenza: siamo qui infatti in presenza di fortissimi ritardi per un sale ad anione bivalente e catione tetravalente.

Ci pare invece assai difficile metter d'accordo questi fatti colle estese considerazioni teoriche del Wyrouboff [1] sulla natura delle soluzioni.

Comunque, rimandiamo ogni considerazione teorica fino a che non abbiamo compiuto lo studio del sistema del quale ci occupiamo



Notiamo infine che i fenomeni osservati dovranno complicarsi molto in uno studio più completo del sistema: ossido uranoso; acido solforico; acqua.

Riferiamo infatti, fino da ora, alcune osservazioni che provano come, oltre al solfato basico $UOSO_4 \cdot 2H_2O$ ed agli idrati del solfato

(1) Bull. de la Soc. Chim. de Paris. (III) XXV pag. 105-130.

neutro ad 8 : 7 ; 4 ; 3 e 2 molecole d'acqua, dei quali constatammo l'esistenza, possono esistere nel nostro sistema ancora altre fasi distinte.

Dicemmo già che, variando le proporzioni dei diversi componenti nelle miscele di solfato di uranile anidro, acqua, acido solforico ed alcool, che esponevamo all'azione della luce solare diretta, ottenemmo, oltre ai due solfati $U(SO_4)_2 . 8H_2O$ ed $U(SO_4)_2 . 4H_2O$, altri solfati uranosi dotati di proprietà assai diverse: così, da una miscela di 1 gr. di solfato di uranile, 4 gr. di acqua, 0,9 di acido solforico e 8 gr. di alcool a 95°, ottenemmo una polvere di color verde chiaro che, separata dal liquido verde-smeraldo nel quale si era formata, si rapprendeva, diminuendo di peso, in una massa vetrosa verde. Ora, esponendo alla luce solare una miscela di 42 gr. di solfato di uranile, 168 gr. di acqua 336 gr. di alcool e 41 gr. di acido solforico (cioè quasi nelle proporzioni della precedente), ottenemmo una polvere leggera di color verde chiaro, inalterabile all'aria dotata di proprietà differenti da quella ottenuta prima nelle stesse condizioni. Quindi, o supponiamo che piccolissime differenze nella composizione della miscela alcoolica conducano a prodotti di riduzione diversi, ovvero dobbiamo ammettere di trovarci ancora una volta in presenza di un caso di equilibrio metastabile: quest'ultima ipotesi ci pare la più probabile. Dovendo sospendere per qualche tempo queste ricerche, vogliamo per ora soltanto accennare a qualcuno dei nuovi fatti osservati.

La polvere verde fu raccolta rapidamente, filtrando la miscela in un filtro ad aspirazione: dal liquido filtrato, di color verde smeraldo, si separano dopo poco tempo dei cristalli in forma di laminette trasparenti di color verde chiaro. Notiamo che tutte queste esperienze furono eseguite alla temperatura di circa 23°-24° C.

La polvere verde; riscaldata in un crogiuolo sulla fiamma di una lampada Bunsen, svolge SO_2 ed SO_3, ed infine fonde in un liquido mobile di color giallo chiaro, il quale, raffreddato, si solidifica in una massa vetrosa dello stesso colore, solubile nell'acqua. E' difficile, anche con una forte e prolungata calcinazione, trasformarla in U_3O_8

L'analisi della polvere verde, seccata fra carta, dà i seguenti risultati:

1° Per gr. 0,4710 del sale, si impiegarono cm^3 32,25 di soluzione di permanganato potassico, ogni centimetro cubico della quale corrispondeva a gr. 0,004876 di uranio: ciò dà gr. 0,15725 di uranio.

2° Per gr. 0,2088 del sale, si impiegarono cm^3 14,2 della stessa soluzione di permanganato potassico, pari a gr. 0,0692 di uranio.

3° Da gr. 0,2619 del sale si ottennero gr. 0,2670 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,1098 di SO^4. Quindi:

U %	1)	33,38	2)	33,13
SO_4 %	3)	41,94		

Questi numeri corrisponderebbero abbastanza bene alla formola $U(SO_4)_2 . H_2SO_4 . 10H_2O$, per la quale si calcola:

U %	33,65
SO %	40,71

Ad ogni modo è evidente che si tratta di un solfato acido diverso da $U_2(SO_4)_4 . SO_4H_2$, che il Kohlschütter [1] suppone esistere in soluzione.

Quanto ai cristalli laminari separatisi dalle acque madri, essi hanno tutti i caratteri del solfato neutro ottoidrato. Diedero infatti i seguenti risultati ánalitici:

Gr. 0,4117 del sale, diedero gr. 0,1975 di U_3O_8, pari a gr. 0,1675 di uranio.

Gr. 0,4227 del sale, diedero gr. 0,3391 di $BaSO_4$, pari a gr. 0,1394 di SO_4. Quindi:

U % 40,70 SO_4 % 32,98

Si tratta dunque realmente di nuovo del solfato neutro ottoidrato, pel quale si calcola:

U % = 41,46 ; SO_4 % 33,45

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

[1] Ber. d. d. Chem. Ges., 34, pag. 3619.

Osservazioni sul carbonato doppio di uranile e d'ammonio.

Nota di F. GIOLITTI e V. VECCHIARELLI.

Come uno di noi ebbe già occasione di far notare [1] le principali cause di errore del metodo per la determinazione quantitativa dell'uranio, fondato nella sua precipitazione allo stato di uranato ammonico, sono due: la notevole tendenza di questo sale a dare soluzioni colloidali, anche in presenza di forti quantità di ammoniaca, e la facilità colla quale l'anidride carbonica dell'aria, assorbita dalla soluzione ammoniacale, discioglie l'uranato ammonico trasformandolo nel carbonato doppio $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$. Lasciando, per ora, da parte le ricerche riguardanti il problema analitico, ci proponiamo uno studio completo di quest'ultimo sale, finora poco studiato non ostante le sue interessanti proprietà.

Cominciammo collo studiare le condizioni della sua formazione ed i suoi limiti di esistenza. Tale studio preliminare era evidentemente indispensabile come base di uno studio sistematico del sale di cui ci occupiamo, data, sopratutto, la grande facilità colla quale le sue soluzioni si decompongono, anche a temperature poco elevate.

Il carbonato doppio di uranile e d'ammonio, conosciuto da lungo tempo, è descritto da Berzelius, dall'Ebelmen [2] e dal Peligot [3], che lo preparano facendo digerire alla temperatura di 60°-70° l'uranato ammonico, con una soluzione di carbonato ammonico e lasciando cristallizzare il liquido filtrato. La maggior parte delle analisi del sale, riferite dai varii autori, dànno valori abbastanza concordanti con quelli calcolati per la formola $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$: se ne allontanano soltanto quelle che il Plate eseguì nel Laboratorio del Kraut [4], e che, secondo il Kraut stesso, condurrebbero piuttosto alla formola $UO_2(NH_4)_3H . O_6(CO_3)$: vedremo più avanti la probabile spiegazione di questa discordanza.

Mentre, secondo il Berzelius, l'acqua pura non discioglierebbe

(1) Rendiconti della Società chimica di Roma, III, pag. 9-10.
(2) Ann. d. chim. et Phys. [3], 5, pag. 189; e Ann. d. Pharm. 43, pag. 286.
(3) Ann. d. Pharm. 43, pag. 284.
(4) Gmelin, Kraut, Handbuch d. anorg. Chem., II, 2, pag. 411.

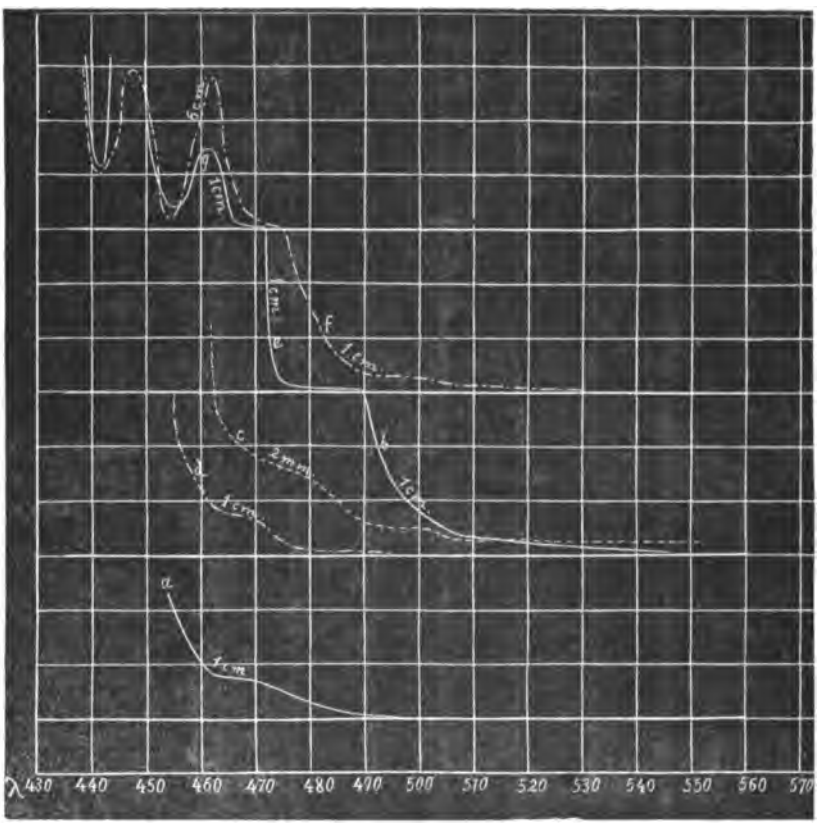
il carbonato doppio di uranile e ammonio, l'Ebelmen assegna a questo sale una solubilità circa del 5 p. 100 a 15° C. La soluzione si decomporrebbe alla temperatura dell'ebollizione, lasciando deporre acido uranico $UO_3 . 2H_2O$ contenente piccole quantità di ammoniaca. Il sale secco, riscaldato a 100° diminuisce lentamente di peso: a 200-250° svolge acqua e carbonato ammonico, lasciando un residuo di color rosso arancio: a 300° la decomposizione è completa e il residuo è allora formato da UO_3 puro.

Le reazioni che hanno luogo quando si prepara il carbonato doppio di uranile e d'ammonio, ridisciogliendo con un eccesso di carbonato ammonico il precipitato che il carbonato ammonico stesso produce nelle soluzioni dei sali di uranile, è assai più complesso di ciò che a prima vista appaia.

Si prenda, infatti, una soluzione acquosa diluita e titolata, di nitrato di uranile puro, e vi si aggiunga una soluzione, pure titolata, di carbonato ammonico: poichè il nitrato di uranile cristallizzato da soluzioni fortemente acide contiene sempre forti quantità di acido nitrico, le prime porzioni della soluzione di carbonato ammonico non fanno che neutralizzare questo acido sviluppando anidride carbonica. Quando però si sia raggiunta, o di poco superata, la neutralizzazione, la soluzione cambia colore, passando dal giallo-verde al giallo-arancio: ciò che risulta chiaramente dagli spettri di assorbimento che riportiamo [1]: *a* è lo spettro di una soluzione di nitrato di uranile al 10 % circa, osservata in uno strato di 1 cm. di spessore: *b* è quello della soluzione stessa resa leggermente alcalina con carbonato ammonico. Dopo pochi minuti la soluzione alcalina si intorbida, e allora, osservata sotto uno spessore di 2 mm. dà lo spettro d'assorbimento rappresentato dalla curva *c*. Infine, dopo 24 ore, una piccola quantità di precipitato si separa dal liquido, e questo riprende il color giallo-verde del nitrato di uranile: infatti il suo spettro di assorbimento è rappresentato dalla curva *d*, del tutto simile alla *a*. Continuando ora ad aggiungere soluzione di carbonato ammonico, si forma un precipitato giallo

[1] Ci parve interessante l'osservazione degli spettri di assorbimento, così caratteristici, di questi corpi: tanto più che analoghi indizi abbiamo potuto ricavare dallo studio, già inoltrato, di soluzioni dei composti cobalto-ammonici: e cromo-ammonici: pare anzi possibile ricavarne dati quantitativi su varî processi chimici che hanno luogo in tali soluzioni.

che però si ridiscioglie completamente quando si siano aggiunti per *due* atomi di uranio *cinque* molecole di carbonato ammonico: lo spettro di assorbimento di questa soluzione è rappresentato dalla curva *e*; come si vede esso differisce essenzialmente dai precedenti, perchè presenta due sole zone di assorbimento, delle quali una, debolissima, fra $\lambda = 475$ e $\lambda = 490$, e l'altra caratterizzata dal fatto che, invece di terminare gradualmente, si arresta bru-



Lunghezze d'onda

scamente al punto $\lambda = 472$. Anche questa soluzione subisce col tempo un'alterazione: infatti dopo 24 ore il suo spettro d'assorbimento è rappresentato dalla curva *f*, che ha di nuovo un andamento simile alle altre.

Se alla soluzione così ottenuta si aggiunge un eccesso di ammoniaca, si forma subito un precipitato di uranato ammonico, che a

sua volta si ridiscioglie aggiungendo ancora per due atomi di uranio, una molecola di carbonato ammonico: la nuova soluzione presenta uno spettro di assorbimento assolutamente caratteristico e differente dai precedenti: esso è rappresentato dalla curva *g*, e presenta tre forti zone oscure, separate da zone chiare: i centri delle due prime zone oscure sono rispettivamente nei punti $\lambda = 461$ e $\lambda = 446{,}5$ mentre la terza comincia nel punto $\lambda = 439$. La soluzione, lasciata a sè, depone molti cristalli di color giallo citrino, ma, pur rimanendo colorata assai meno intensamente, conserva uno spettro d'assorbimento completamente, analogo al precedente: esso è rappresentato dalla curva *h*, (in causa della debole colorazione della soluzione, essa fu esaminata sotto uno spessore di 6 cm.).

Poichè le variazioni degli spettri d'assorbimento, osservate in questo processo, non consistono già in semplici spostamenti delle zone di assorbimento, ma in profonde trasformazioni degli spettri stessi, è poco probabile che esse dipendano soltanto da aumenti o diminuzioni della dissociazione dei sali disciolti; pare invece più naturale l'attribuire quei cambiamenti alla formazione di sali diversi poco disociati, se non a quella di ioni più complessi. Tale ipotesi è confermata dalla possibilità di separare vari composti dalle soluzioni descritte prima.

Se, infatti, ad una soluzione concentrata di nitrato di uranile, mantenuta alla temperatura di 50^0-55^0, si aggiunge di una soluzione, pure concentrata, di carbonato ammonico esattamente quanto basta per ridisciogliere il precipitato che dapprima si forma (cioè, come vedemmo: aggiungendo per due atomi di uranio, cinque molecole di carbonato ammonico), se ne separa per raffreddamento una crosta cristallina di color giallo chiaro, solubile nell'acqua pura. L'analisi di questo corpo dà valori corrispondenti alla formola greggia

$$U_2 : (NH_3)_6 \,.\, (CO_2)_5 \,.\, O_6 \,.\, 7\,H_2O.$$

Infatti [1]:

[1] L'uranio fu determinato, ora calcinando il sale all'aria e pesando il residuo di ossido salino U_3O_8 o riducendo questo ad UO_2 in corrente di idrogeno; ora titolando con permanganato potassico la soluzione ridotta con zinco ed acido solforico. L'ammoniaca fu spostata con soluzione di potassa caustica e raccolta per distillazione in acido cloridrico titolato, determinando poi l'eccesso di quest'ultimo. L'anidride carbonica fu spostata a caldo con acido solforico, trascinata mediante corrente d'aria e, dopo averla seccata, raccolta in bolle di Geissler a potassa, pesate. I metodi furono provati con sostanze di composizione nota.

1° Gr. 0,6394 di sostanza diedero gr. 0,3498 di U_3O_8, pari a gr. 0,2967 di uranio.

2° Gr. 0,3418 di sostanza diedero gr. 0,1865 di U_3O_8, pari a gr. 0,1582 di uranio.

3° Per gr. 0,7052 del sale si saturarono cm³ 21,15 di soluzione $\frac{N}{5}$ di acido cloridrico, corrispondenti a gr. 0,07191 di ammoniaca.

4° Per gr. 0,5076 del sale si saturarono cm³ 15,3 di soluzione $\frac{N}{5}$ di acido cloridrico, corrispondenti a gr. 0,05204 di ammoniaca.

5° Gr. 0,6793 del sale diedero gr. 0,1481 di anidride carbonica.

6° Gr. 0,3710 del sale diedero gr. 0,0798 di anidride carbonica.

Quindi:

	U %		NH_3 %		CO_2 %
1°	46,41	3°	10,19	5°	21,80
2°	46,29	4°	10,25	6°	21,51

Ammettendo semplicemente la formazione di un sale doppio, esso avrebbe la formola

$$2[UO_2CO_3] \cdot 3[(NH_4)_2CO_3] \cdot 4H_2O.$$

per la quale si calcola:

$$U \ 46{,}71\ \% \ ; \ NH_3 \ 10{,}03\ \% \ ; \ CO_2 \ 21{,}54\ \%$$

Notiamo che i risultati delle analisi del Plate, citate prima, corrispondono bene per l'uranio e l'ammoniaca a questa formola, mentre la media delle sue determinazioni di anidride carbonica resterebbe circa del 3 % superiore al valore calcolato: date però le forti differenze fra le singole sue determinazioni, non è improbabile che si tratti qui di un errore sperimentale, e che il corpo analizzato dal Plate fosse appunto quello di cui ci occupiamo

Se poi si tratta con alcool la soluzione dalla quale si separa

il sale precedente, si ottiene un precipitato giallo-chiaro in polvere finissima, solubile nell'acqua, contenente ancor meno ammoniaca: infatti l'analisi di questa polvere dà:

1° Gr. 2509 del sale diedero gr. 0,1399 di U_3O_8, pari a gr. 0,1186 di uranio.

2° Gr. 0,2270 del sale diedero gr. 0,01748 di ammoniaca.

3° Gr. 0,3373 del sale diedero gr. 0,02666 di ammoniaca.

Cioè il 47,27 % di uranio, e il 7,70 % e 7,90 % di ammoniaca.

I risultati non variano da una preparazione all'altra, e, come si può vedere, conducono ad un rapporto molecolare fra l'ammoniaca e l'uranio uguale a 9 : 4.

Infine, i cristalli che si separano dalla soluzione contenente eccesso di ammoniaca, e l'uranio e il carbonato ammonico nel rapporto di un atomo del primo per tre molecole del secondo, hanno la composizione del carbonato doppio noto.

Infatti:

1° Gr. 0,2562 del sale diedero gr. 0,1368 di U_3O_8, pari a gr. 0.1161 di uranio.

2° Gr. 0,4273 del sale diedero gr. 0,2291 di U_3O_8, pari a gr. 0,1944 di uranio.

3° Per gr. 0,7354 del sale, si saturarono cm³ 27,8 di soluzione $\frac{N}{5}$ di acido cloridrico, corrispondenti a gr. 0,0945 di ammoniaca.

4° Per gr. 0,3628 del sale si saturarono cm³. 13,9 di soluzione $\frac{N}{5}$ di acido cloridrico, corrispondenti a gr. 0,04686 di ammoniaca.

5° Gr. 0,3063 del sale, diedero gr. 0,0791 di CO_2.

6° Gr. 0,4533 del sale, diedero gr. 0,1149 di CO_2.

Si deduce:

	Trovato		Calcolato per $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$
U %	45,31	45,49	45,62
NH_3 %	12,85	12,91	13,04
CO_2 %	25,82	25,34	25,25

Confermata così l'esistenza di almeno due stadi distinti nella

dissoluzione dell'uranato ammonico per mezzo del carbonato ammonico, fatto che abbiamo visto esser già indicato dalla variazione degli spettri di assorbimento delle successive soluzioni, e prima di cominciare lo studio sistematico dei fenomeni di equilibrio fra i varii corpi che si formano in questo processo, era necessario studiare meglio i caratteri ed i limiti di stabilità del composto finale: del carbonato doppio $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$.

Il miglior modo per ottenere il carbonato $UO_2(CO_3) . 2(NH_4)_2CO_3$ puro, consiste nell'aggiungere ad una soluzione di nitrato di uranile mantenuta alla temperatura di circa 50°, una quantità di carbonato ammonico (in soluzione acquosa concentrata) circa doppia di quella necessaria ad ottenere una soluzione alcalina limpida: mescolando alla soluzione di color giallo-arancio intenso che così si ottiene un quarto circa del suo volume di soluzione concentrata di ammoniaca, e lasciando raffreddare lentamente, si depongono cristalli del carbonato doppio, mentre la soluzione rimane solo debolissimamente colorata in giallo: vedremo infatti più tardi, che la solubilità del carbonato di uranile e ammonio nelle soluzioni ammoniacali di carbonato ammonico è assai piccola.

Il carbonato $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$ si presenta in bei cristalli gialli che, seccati ed esposti all'aria si alterano con grande lentezza, perdendo ammoniaca. Alla temperatura della stufa ad acqua bollente tale decomposizione avviene più rapidamente: ciò che ci permise di studiare più precisamente tale decomposizione. A tale scopo analizzammo il sale dopo averlo mantenuto nella stufa ad acqua bollente, durante successivi periodi di tempo di circa 20 ore l'uno; ottenendo i seguenti risultati. Le quantità di ammoniaca e di anidride carbonica determinate nei successivi residui della decomposizione, sono riferiti a 100 parti del residuo stesso:

1° Dopo aver perduto il 3,31 %, il residuo conteneva il 12,03 % di ammoniaca e il 22,59 % di anidride carbonica. Il rapporto molecolare $NH_3 : CO_2$ nel residuo risulta da questi dati . . . . . $= 1,37 = \frac{4,11}{3}$

2° Dopo aver perduto il 12,65 % il residuo conteneva il 10,81 % di ammoniaca e il 21,1 % di anidride carbonica. Il rapporto $NH_3 : CO_2$ nel residuo risulta. . . . . $= 1,32 = \frac{3,96}{3}$

3° Dopo aver perduto 18,98 % il residuo contiene il 8,95 % di ammoniaca e il 17,6 % di anidride carbonica cioè: $NH_3 : CO_2$. . . . . $= 1,31 = \frac{3,93}{3}$

4° Dopo aver perduto il 28.43 % il residuo contiene il 6,81 % di ammoniaca, e il 13,22 % di CO_2. Cioè, pel rapporto molecolare $NH_3 : CO_2$ . . . . . $= 1,33 = \frac{3,99}{3}$

5° Dopo aver perduto il 35,83 %, il residuo contiene il 3,65 % di ammoniaca e il 6,92 % di CO_2. Quindi: $NH_3 : CO_2$. . . . . $= 1,36 = \frac{4,08}{3}$

Come si vede, il rapporto fra l'ammoniaca e l'anidride carbonica nel residuo si mantiene (entro i limiti di errore) costante, ed uguale a quello dei due componenti stessi nel carbonato indecomposto: cioè di quattro molecole di ammoniaca per tre di anidride carbonica. Si direbbe che ciò che possiamo chiamare (forse impropriamente) la « parte volatile » della molecola del carbonato doppio di uranile e ammonio, si comporti come un tutto unico, dotato di una determinata tensione di vapore: la molecola stessa si scinderebbe allora nel seguente modo: $UO_2O. \rightarrow CO_2 . 2(NH_4)_2CO_3$, e la parte a destra della linea di divisione è quella che pare comportarsi come un gruppo chimico unico. A un dato punto della decomposizione il residuo si comporrebbe dunque di una parte totalmente decomposta e di una completamente inalterata.

Non ci par facile conciliare questi fatti con l'ipotesi che si tratti qui di un vero e proprio sale doppio; il quale dovrebbe subire una decomposizione graduale, e non uniforme, soprattutto quando si noti che abbiamo già potuto constatare l'esistenza di un altro carbonato nel quale il rapporto fra l'ammoniaca e l'anidride carbonica era differente, e precisamente di 6 : 5.

Il carbonato doppio di uranile e ammonio, mantenuto nella stufa ad aria a 130° fino a raggiungere peso costante, perde il 42 % di peso, e lascia un residuo di color rosso mattone, formato quasi esclusivamente di ossido di uranile UO_3: esso contiene infatti soltanto l'1 % circa di ammoniaca, e il 2 % circa di anidride carbonica.

Fatti del tutto analoghi osservammo studiando la decomposizione del carbonato di uranile e ammonio in soluzione acquosa.

Le esperienze furono fatte agitando per molte ore (da 4 a 24, a seconda della temperatura) mediante un piccolo motore elettrico, la miscela di acqua e di un grande eccesso del carbonato, contenuta in un recipiente di vetro immerso nell'acqua di un termostato. La soluzione veniva raccolta mediante un piccolo filtro a sifone: per ottenerla limpida, era necessario lasciare la miscela in quiete nel termostato per circa mezz'ora. Nella seguente tabella indichiamo succintamente i risultati delle analisi della soluzione satura ottenuta a varie temperature:

Numero	Temperature	100 gr. della soluzione contengono			Rapporti reciproci in molecole nella soluzione			Rapporti molecolari fra NH_3 e CO_2 nella soluzione
		U gr.	CO_2 gr.	NH_3 gr.	U mol.	CO_2 mol.	NH_3 mol.	
1	18°,6	2,71	1,54	0,795	1	3,08	4,10	1,33 = 3,99 : 3
2	36°,5	3,09	2,29	1,188	1	4,01	5,35	1,31 = 3,93 : 3
3	48°,3	3,03	2,71	1,35	1	4,95	6,35	1,28 = 3,84 : 3
4	62°,0	—	3,17	1,62	—	—	—	1,32 = 3,96 : 3
5	87°,3	3,95	3,96	2,027	1	5,42	7,15	1,32 = 3,96 : 3
					Nel sale indecomposto			
					1	3	4	1,333 = 4 : 3

Questi risultati servono intanto a stabilire i limiti di temperatura entro i quali il carbonato doppio di uranile e ammonio è

stabile in soluzione acquosa: si vede, infatti, che, mentre a 18°6 il rapporto fra l'uranio, l'ammoniaca e l'anidride carbonica nella soluzione è uguale a quello dei componenti stessi del sale puro, a temperature elevate esso varia. È notevole il fatto che la stabilità del carbonato doppio di uranile e ammonio in soluzione acquosa diminuisce coll'elevarsi della temperatura. Infatti, un gran numero di altri sali doppi studiati dal Rimbach [1] si comportano in modo opposto, essendo instabili in soluzione acquosa alla temperatura ordinaria e raggiungendo il limite inferiore del loro campo di stabilità solo dai 60° agli 80° C. La facile decomponibilità in soluzione acquosa è caratteristica del carbonato: non si avvicina ad esso, sotto questo punto di vista, alcun altro sale doppio di uranile: i soli solfati doppi coi solfati alcalini divengono facilmente decomponibili (secondo Rimbach) quando, unendosi a nuove quantità di solfato alcalino, assumono il tipo $[UO_2'X_6]X_4$ proprio dei carbonati: per esempio del carbonato doppio di uranile e ammonio sotto la forma $[UO_2(CO_3)_3](NH_4)_4$.

Ma oltre a ciò si vede chiaramente dai numeri riportati, che, non ostante che col crescere della temperatura il grado di decomposizione del sale vada aumentando, tuttavia, nella soluzione, il rapporto fra l'ammoniaca e l'anidride carbonica si mantiene costantemente uguale a 4 : 3, cioè al rapporto di questi componenti nel sale puro. Ci pare che questo fatto non possa spiegarsi in modo verosimile, se non ammettendo anche qui, come nella decomposizione del sale secco per azione del calore, una scissione completa in due parti: $UO_2O \longrightarrow CO_2 . 2(NH_4)_2CO_3$; in tal caso la nuova fase solida che compare in questo processo di decomposizione, non potrebbe essere che l'acido uranico.

La solubilità del carbonato doppio nell'acqua a 18°,6 si calcola, in base ai dati riferiti, a *6,04* parti del sale per 100 parti di soluzione: numero prossimo a quello indicato dall'Ebelmen (l. c.).

Notiamo infine che la soluzione acquosa satura del sale a 94°, ottenuta agitando per molte ore un grande eccesso del carbonato doppio con acqua in un recipiente immerso nell'acqua di un termostato, lascia deporre per raffreddamento dei sottili aghi gialli, leggeri, contenenti uranio, acido carbonico ed ammoniaca. Si pre-

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. 37, pag. 461.

senta quindi nel nostro sistema una nuova fase, della quale dovremo tener conto nello studio ulteriore dei carbonati di uranile e d'ammonio.

I fatti riferiti, oltre al costituire la base necessaria per uno studio completo dei carbonati di uranile e d'ammonio, sono già per sè stessi sufficienti a mostrare la natura singolare di questi corpi. Risulta infatti evidentemente la difficoltà di spiegare un gran numero di proprietà del carbonato doppio $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$, ammettendo per esso una costituzione di un vero e proprio sale doppio.

Già il Knoblauch [1] osservò che i diversi sali di uranile presentano, in soluzione, spettri di assorbimento assolutamente diversi per la posizione e pel numero delle zone che li formano. Questo fatto, che pei carbonati doppi risulta già chiaramente anche soltanto dall'esame dei pochi spettri di assorbimento riportati prima [2], è già un chiaro indizio della formazione di ioni differenti nei varii sali (e sopratutto nei sali doppi) di uranile.

L'ipotesi della formazione di ioni complessi nei sali doppi di uranile ad acido grasso, era già stata sostenuta fondandosi su varii metodi fisici. dal Dittrich [3], e più tardi il Rimbach [4] l'estese, in base a determinazioni di solubilità, ad un gran numero di sali doppi di uranile con sali dei metalli alcalini.

Pel carbonato doppio di uranile e ammonio, tale ipotesi pare acquisti un grado di probabilità anche maggiore che non per gli altri sali doppi analoghi : infatti, oltre ai fenomeni che abbiamo riferiti che sono del tutto caratteristici del carbonato, potemmo constatare per questo tutti i fatti già osservati dal Dittrich e dal Rimbach per altri sali. Così, ad esempio, la soluzione acquosa del carbonato $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$, trattata con ammoniaca, rimane limpida per un certo tempo, e solo dopo parecchi minuti si intorbida per formazione di uranato ammonico.

Il Dittrich (l. c.) osservò che la conducibilità elettrica dell e

(1) Wied Ann. 43, pag. 738.
(2) V. anche: Deussen-Wied. Ann. 66, 1128; e Morton a. Bolton, Chem. News, 28.
(3) Zeitschr. f. phys. Chem., 29, pag. 449.
(4) B. d. d. Chem. Ges. 37, pag. 461.

soluzioni diluite dei sali di uranile aumenta col tempo: notò, per esempio, in cinque minuti una differenza del 0,7 % nella conducibilità elettrica di soluzioni di cloruro e di nitrato di uranile alla diluizione di 1024 litri: egli attribuisce tale fatto, insieme, ad una idrolisi e ad una graduale ionizzazione, dovuta allo scomparire di ioni complessi. Orbene, un fatto analogo, ma in maggiori proporzioni, potemmo osservare pel carbonato doppio di uranile e di ammonio, con determinazioni crioscopiche eseguite sulla stessa soluzione acquosa ad intervalli di tempo di circa dieci minuti: per una soluzione al 0,568 % si ottennero successivamente i seguenti abbassamenti del punto di congelamento: 0°,055 — 0°,07 — 0°,08 — 0°,09 — 0°,10 — 0°,10 — 0°,115 — 0°,11 — 0°,115 — 0°,115 e in seguito sempre 0°,115; corrispondenti ai pesi molecolari 191 — 150 131 — 117 — 105 — 91 — 95 — 91 — 91 ecc. L'ultimo valore costante corrisponde appunto ad una dissociazione elettrolitica quasi completa del sale doppio (per la quale si calcolerebbe M = 87 in luogo di 91).

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sulle condizioni di stabilità di alcune sospensioni.

Nota di F. GIOLITTI.

Avendo da qualche tempo intrapreso [1], ed in parte compiuto lo studio della densità di varie sostanze allo stato di soluzione colloidale in relazione col loro volume molecolare [2], sopra tutto per determinarne le variazioni nei varii fenomeni di coagulazione, ebbi occasione di osservare alcuni fatti che mi portarono di necessità ad estendere il campo di tali mie ricerche. Non volendo ancora comunicare i risultati ottenuti nelle prime serie di esperienze, appunto perchè le nuove osservazioni le rendono incomplete, mi pare opportuno il far conoscere brevemente

(1) V. Rendiconti d. Società Chimica di Roma.

(2) V. i lavori di Traube sui volumi molecolari di soluzione, in ispecial modo i seguenti: Ber. d. d. Chem. Ges. XXV, 2524, XXVII, 3173, XXVIII, 410, 2722 e 3292. Zeitschr. f. anorgan. Chem. III, 11, VIII, 12, 77, 323 e 338.

alcuni dei fenomeni che ho potuto constatare e che, posti in relazione con molti dei fatti noti, meglio delineano il campo delle ricerche che mi propongo.

Fra le prime soluzioni colloidali che preparai e studiai, furono quelle di idrato ferrico, di idrato di torio, di acido molibdico, di acido wolframico ed alcune altre di quelle che più facilmente, possono ottenersi alle concentrazioni piuttosto elevate, necessarie perchè le variazioni di densità, che accompagnano i loro cambiamenti di stato, siano abbastanza sensibili per essere determinate con sufficiente esattezza. Dopo aver determinato, di queste soluzioni, la densità a varie concentrazioni, e le altre costanti che mi erano necessarie, mi accinsi a studiarne le variazioni nella coagulazione. Ed appunto in questa parte delle mie ricerche potei riconoscere differenze essenziali nei fenomeni di coagulazione, sia per i varii agenti che li producono, sia per le diverse soluzioni nelle quali hanno luogo: differenze delle quali (come dirò più innanzi) mi pare indispensabile tener conto in qualunque studio intorno ai fenomeni di coagulazione dei colloidi. Riferisco per ora soltanto alcune osservazioni compiute sulle soluzioni colloidali di idrato ferrico; notando però che fenomeni analoghi potei osservare per molte altre soluzioni: ad esempio, per quelle di idrato di torio descritte dal Cleve [1].

Preparai l'idrosolo di idrato ferrico successivamente coi due metodi, proposti, l'uno dal Péan de Saint Gilles [2], e l'altro dal Graham [3].

Il primo consiste nel far bollire a lungo una soluzione di acetato ferrico (che preparavo saturando con idrato ferrico di fresco preparato una soluzione di acido acetico) sostituendo acqua pura a quella che si evapora mista all'acido acetico proveniente dall'idrolisi dell'acetato; prolungando l'ebollizione fino a che i vapori che si svolgono non siano più acidi, si ottiene una soluzione di idrato ferrico di color rosso-mattone, fortemente opalina se osservata per riflessione, ma perfettamente limpida, se osservata per trasparenza.

Il secondo metodo consiste nel sottoporre ad una prolungata,

(1) Bull. de la Soc. Chim. de Paris, [2], XXI, pag. 116
(2) Annales de Chim. et de Phys. [3], 46, pag. 47.
(3) Lieb. Ann., 121, 36.

dialisi una soluzione di cloruro ferrico saturata con idrato ferrico precipitato di recente: la dialisi, contrariamente a quanto afferma il Graham (l. c.) può prolungarsi per molti mesi, purchè si immerga il dializzatore in acqua distillata ricambiata frequentemente: studiai soluzioni sottoposte alla dialisi, durante quattro o cinque mesi, in sacchi di carta pergamena. La soluzione che così si ottiene è di color rosso-bruno cupo e perfettamente limpida, sia per trasparenza che per riflessione.

Lo stesso Péan de Saint Gilles (l. c.) osserva che la soluzione da lui preparata nel modo descritto, per aggiunta di una traccia di acido solforico o di un suo sale lascia subito deporre un « *idrogelo* » di idrato ferrico, insolubile nell'acqua e negli acidi anche concentrati mentre, se si versa la soluzione nell'acido cloridrico o nell'acido nitrico, si ottiene un precipitato granuloso di colore rosso-mattone, solubile nell'acqua pura. Non esistono, quanto mi consta, osservazioni analoghe per l'idrosolo di Graham.

Orbene, studiando, per lo scopo che ho prima indicato, i fenomeni di coagulazione prodotti da numerosi elettroliti sulle due soluzioni di idrato ferrico colloidale, potei constatare notevoli differenze nel loro modo di agire.

Bastano tracce di acido *solforico*, di anidride *solforosa*, di acido *selenioso*, di acido *iodico*, di acido *perjodico*, di acido *borico* e acido *fosforico* e di qualunque sale, sia di questi che di altri acidi, per produrre nell'idrosolo di Péan de Saint Gilles una rapida separazione dell'*idrogelo*, sotto forma di fiocchi distinti che si raccolgono abbastanza rapidamente formando un coagulo gelatinoso e leggero, che può raccogliersi sul filtro ed è insolubile nell'acqua pura anche dopo lavaggi molte volte ripetuti.

L'aggiunta, invece, di piccole quantità di altri acidi, come l'acido *cloridrico*, *bromidrico*, *iodidrico*, *nitrico*, *perclorico* e *bromico*, *purchè assolutamente puri*, non produce che un leggero aumento dell'opalescenza dell'*idrosolo*, ma non dà luogo, nemmeno dopo un tempo assai lungo (due o tre mesi), ad alcuna separazione di fiocchi o precipitazione: soltanto se aggiunti in una quantità notevole che, come vedremo, può determinarsi abbastanza esattamente, gli acidi ora nominati producono la separazione totale dell'idrato ferrico dalla soluzione, sotto forma di una polvere finissima, pesante, di color rosso-mattone, che non può essere raccolta sul

filtro, e che, separata dal liquido mediante una separatrice a forza centrifuga ed asciugata su di una mattonella di porcellana porosa, si scioglie ancora facilmente nell'acqua pura, dando una soluzione identica all'idrosolo di Péan de Saint Gilles.

Dubitando che la separazione dell'*idrogelo* prodotta dagli acidi compresi nel primo gruppo sopra rammentato dipendesse, non già dalla diversa natura degli acidi stessi, ma da impurità in essi contenute (impurità che, come ho gia detto, comunicano la stessa proprietà anche agli acidi del secondo gruppo), preparai io stesso quegli acidi, in modo da avere la certezza che fossero puri: ed ottenni ancora gli stessi risultati.

Quanto all'azione degli acidi del primo gruppo e delle soluzioni saline sull'idrato ferrico colloidale ho per ora poco da dire: essa consiste, sia per l'idrosolo di Péan de Saint Gilles che per quello di Graham, nell'immediata separazione dell'*idrogelo*, sotto forma di fiocchi che si raccolgono rapidamente in una massa gelatinosa insolubile, anche dopo un lungo lavaggio, nell'acqua pura: tutti questi corpi esercitano la loro azione coagulante *all'incirca* con uguale rapidità, qualunque sia la loro concentrazione, così che anche tracce di essi bastano a produrre la coagulazione completa della soluzione.

Por mostrare, invece, il diverso modo di comportarsi delle due soluzioni colloidali di idrato ferrico con quegli acidi che, pel loro simile modo di agire, ho riuniti nel secondo gruppo, riporto due delle esperienze eseguite in proposito.

1° Preparai, secondo il metodo di Péan de Saint Gilles, una soluzione di idrato ferrico contenente il 0,12 % di ferro. A cinque porzioni, di 10 cm^3 l'una, della soluzione, contenute in tubi da saggio, aggiunsi rispettivamente cm^3. 0,1 — 0,2 — 0,3 — 0,4 e 0,5 di una soluzione di acido nitrico contenente il 22,11 % di HNO_3 e potei osservare i fenomeni che riferisco nella seguente tabella [1].

[1] Indicherò più tardi esattamente, in uno studio più completo di questi fenomeni, i metodi sperimentali eseguiti.

Numero	Composizione della soluzione	Dopo 30 minuti	Dopo 39 ore	Dopo 96 ore
1	Fe 0,119 % HNO_3 0,219 %	Appena aggiunto l'HNO_3 il liquido s'intorbida leggermente: poi ridiviene limpido	Il liquido si mantiene completamente inalterato	La soluzione è ancora del tutto inalterata
2	Fe 0,118 % HNO_3 0,434 %	La soluzione diviene un po' più opalescente	Il liquido si mantiene un po' più opalescente della soluzione primitiva	L'aspetto della soluzione non ha più variato
3	Fe 0,117 % HNO_3 0,644 %	La soluzione diviene più opalescente	Come il 2°	Come il 2°. Si depone però sul fondo un poco di una polvere pesante di color rosso-mattone
4	Fe 0,115 % HNO_3 0,859 %	Il liquido diviene torbido.	Si raccoglie un abbondante precipitato polveroso rosso-mattone. Il liquido sovrastante, limpido, è colorato solo leggermente in giallognolo	Precipita completamente l'idrosolo solido. Il liquido sovrastante è perfettamente limpido ed incoloro
5	Fe 0,114 % HNO_3 1,053 %	Si separa un precipitato polveroso che occupa la metà inferiore del liquido. La metà superiore rimane colorata in giallo	Come il 4°. Il liquido perfettamente limpido sovrastante al precipitato, è del tutto incoloro	Come il 4°

Risulta dunque evidente che per produrre la completa separazione dell'idrosolo solido da una soluzione colloidale, contenente il 0,116 % di ferro, per aggiunta di acido nitrico, bisogna che questo vi raggiunga una concentrazione compresa fra 0,644 e 0,859 %.

Ripetendo poi le stesse esperienze per varie concentrazioni dell'acido nitrico, comprese fra 0,644 e 0,859 %, si può determinare con maggiore esattezza quell'intervallo. Senza riferire minutamente le nuove osservazioni, analoghe alle precedenti. dirò soltanto che in questo modo si giunge a stabilire che la concentrazione dell'acido nitrico necessaria a produrre la totale separazione dell'idrosolo solido da una soluzione di idrato ferrico preparata col metodo di Péan de Saint Gilles, contenente il 0,116 % di ferro. è compresa fra il 0,730 e il 0,773 %.

2° Esperienze condotte in modo perfettamente identico alle precedenti, con una soluzione colloidale di idrato ferrico preparata secondo il metodo di Graham, contenente il 0,3666 % di ferro, diedero i risultati che raccolgo nella seguente tabella:

Numero	Composizione della soluzione	Dopo 2 ore	Dopo 96 ore	Dopo un mese
1	Fe 0,363 % HNO_3 0,219 %	Il liquido rimane inalterato	Il liquido rimane inalterato	Il liquido rimane inalterato
2	Fe 0,359 % HNO_3 0,434 %	Il colore del liquido da rosso-bruno scuro, diventa più pallido, tendente al rosso-mattone	Il liquido rimane del colore rosso mattone assunto fino da principio	Il liquido, conservando il suo colore rosso mattone scuro, diviene leggermente opalescente (visto per riflessione), e lascia deporre una piccola quantità di una polvere di color rosso-mattone
3	Fe 0,356 % HNO_3 0,644 %	La soluzione, divenuta di colore rosso-mattone, è opalescente se la si guarda per riflessione	Il liquido rimane limpido, per trasparenza, ma opalescente se visto per riflessione	Il liquido, sempre più opalescente, depone una quantità notevole di polvere rossa
4	Fe 0,352 % HNO_3 0,859 %	La soluzione è più opalescente della precedente, alla luce riflessa	La soluzione conservando il colore rosso-mattone, si intorbida e deposita una notevole quantità di polvere rossa	Come pel 3°. Il liquido sovrastante al precipitato è poco intensamente colorato e torbido
5	Fe 0,349 % HNO_3 1,053 %	La soluzione, vista per riflessione, è fortemente opalina, e non più perfettamente limpida per trasparenza.	La soluzione, dopo essersi fortemente intorbidata, depone una notevole quantità di precipitato rosso. Il liquido rimane torbido	Come pel 3° e 4°. Il precipitato è più abbondante e il liquido è debolmente colorato e torbido.

Anche aggiungendo successivamente ulteriori quantità di acido nitrico, non si giunge bruscamente ad una separazione completa del ferro dalla soluzione, come abbiamo veduto avvenire per la soluzione preparata secondo il Péan de Saint Gilles: la precipitazione ha luogo in questo caso, con una lenta gradazione. La polvere che (come risulta dalla precedente tabella) si separa a mano a mano che la concentrazione dell'acido nitrico cresce, è sempre solubile nell'acqua pura, ma non ha proprietà uniformi: le prime porzioni che si depongono, separate per centrifugazione e decantazione dal liquido nel quale si sono formate, dànno coll'acqua pura una soluzione datata di tutte le proprietà caratteristiche dell'idrosolo di Péan de Saint Gilles: le soluzioni acquose delle porzioni che si depongono successivamente, si avvicinano sempre più per tutte le loro proprietà all'idrosolo di Graham, dal quale hanno origine.

Poichè mi pare che i fatti riferiti presentino un notevole interesse, pur non volendo per ora entrare in un esame del significato ch'essi possono avere, sopratutto se posti in connessione con molti dei fenomeni già da lungo tempo descritti, credo opportuno accennare rapidamente a qualcuna delle considerazioni ch'essi possono suggerire e a qualcuno degli scopi che mi pare debbano essere in ispecial modo presi di mira nello studio ulteriore dei fenomeni stessi.

Risulta intanto evidentissima la profonda differenza fra l'azione esercitata sull'idrosolo di idrato ferrico dagli elettroliti del primo gruppo, costituito dai varii sali e da acidi polivalenti, e da quelli del secondo, formato da acidi monovalenti: ho già detto che i corpi appartenenti al primo gruppo, anche se aggiunti in quantità assai piccole, producono la separazione completa di cio che il Graham ha chiamato un « *idrogelo* »: cioè di un precipitato floccoso che, nemmeno dopo lavaggi prolungati, non si scioglie più nell'acqua pura. Gli acidi del secondo gruppo, invece, aggiunti in piccole quantità non producono nella soluzione colloidale alcuna alterazione: cosi, per citare l'esempio, già riferito, dell'azione dell'acido nitrico sull'idrosolo di idrato ferrico al 0,12 $^0/_0$, ottenuto col metodo di Péan de Saint Gilles, abbiamo veduto che, fino a che l'acido nitrico contenuto nella soluzione ha una concentrazione

inferiore al 0,219 %, la soluzione stessa rimane del tutto inalterata, anche dopo un tempo lunghissimo; quando poi la concentrazione dell'acido è giunta al 0,644 %, dopo 96 ore comincia a deporsi una piccola quantità di una polvere rosso-bruna, e il liquido sovrastante contiene ancora molto ferro conservando le proprietà dell'idrosolo primitivo. Soltanto per una data concentrazione deldell'acido (che nel nostro caso abbiamo veduto esser compresa fra 0,730 e 0,773 %) la separazione del ferro dalla soluzione è completa. Ma il precipitato che così si ottiene ha caratteri assolutamente diversi da quelli del precipitato prodotto dai corpi del primo gruppo: esso infatti non è formato da fiocchi, ma è omogeneo, polveroso e facilmente solubile nell'acqua pura, colla quale dà soluzioni che godono di tutte le proprietà dell' idrosolo direttamente ottenuto, secondo il Péan de Saint Gilles, dalle soluzioni di acetato ferrico: si tratta cioè di quello che il Graham chiamò « *idrosolo solido* ». In qualunque modo si vogliano spiegare i fenomeni di precipitazione delle soluzioni colloidali, è però evidente che nel primo caso ha luogo una notevole alterazione « molecolare » del colloide, mentre nel secondo le sue molecole, o i suoi ultimi aggregati molecolari rimangono evidentemente inalterati, poichè possono dare di nuovo coll'acqua pura delle soluzioni identiche alla primitiva: in quest'ultimo caso pare dunque evidente che l'elettrolito non faccia che cambiare le proprietà fisiche del solvente, lasciando inalterati i complessi molecolari costituenti il colloide. Mi pare che di queste profonde differenze non sia tenuto conto abbastanza dalle varie teorie proposte per spiegare la natura dei colloidi [1].

[1] Credo che questa osservazione possa applicarsi a buona parte delle teorie proposte anche recentemente: per esempio, a quelle di Hardy (*Zeitschr. f. physikal. Chem.*, XXXIII, pag. 385) di Bredig (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, XXXI, pag. 258, e XXXVII, pag. 1 e 323 . . . ecc.) e di Billitzer (*Zeitschr. f. physik Chem.*, XLV, pag. 307). Anche il Perrin, nella bella Memoria pubblicata dal *Journal de Chimie Physique* (*T. II, pag. 601-651 e T. III, pag. 50-110*) col titolo: « *Mécanisme de l'électrisation de contact et solutions colloïdales* », nella quale egli riassume a grandi tratti, ponendo sotto nuova luce, il complesso problema delle soluzioni colloidali, non tiene conto delle profonde differenze che ho fatto or ora notare fra i varii fenomeni di coagulazione: sebbene il punto di vista dal quale egli considera la questione, sia precisamente quello che pare meglio atto a darne una spiegazione.

Mi paiono poi difficili a conciliare, tanto con questi come con molti altri fatti, le idee che sulle soluzioni colloidali di varii idrati metallici espone il Wyrouboff, sia nel lavoro pubblicato col Verneuil: « *Sur les oxydes condensés des terres rares* »,

Data questa grande differenza nel modo di agire dei varii elettroliti sull'idrosolo di idrato ferrico, è naturale ricercare quali « tipi » di elettroliti si comportino nell'uno, e quali nell'altro modo. E' evidentemente necessario, per rispondere a tale quesito, esperimentare su di un gran numero di elettroliti: però dai pochi dati che ho raccolti e riferiti, appare già probabile che appartengano alla prima classe (a quella, cioè, degli elettroliti che producono la separazione dell' « idrogelo ») i sali e gli acidi polivalenti, mentre la seconda comprenderebbe gli acidi monovalenti. Riunisco in una tabella gli elettroliti dei quali ho studiato l'azione sull'idrosolo di idrato ferrico:

Producono la separazione dell'*idrogelo* dell'idrato ferrico	Producono la separazione dell'*idrosolo solido* dell'idrato ferrico
Numerosi sali	
L'acido solforico	L'acido cloridrico
» solforoso	» bromidrico
» selenioso	» jodidrico
» jodico	» nitrico
» perjodico [1]	» bromico
» borico	» perclorico
» fosforico	

Faccio però subito notare che, anche sotto l'aspetto or ora considerato, i fenomeni di coagulazione differiscono essenzialmente da un colloide all'altro: le esperienze che ho riferite dimostrano già

(Bull. de la Soc. Chim. de Paris [3]. XXI, pag. 118) sia nell'altro più recente: « *Quelques remarques sur les colloïdes* (Bull. de la Soc. Chim. de Paris [3], XXV, pag. 1016-1022) nel quale, confutando giustamente una « teoria dei colloidi » del Posternak (Ann. de l'Istitut Pasteur T. 15), tenta di spiegarli con semplici fenomeni chimici, senza tener conto di alcuna delle loro proprietà essenziali.

[1] Anche in questo caso l'acido perjodico si comporta come polivalente, confermando, almeno in parte, i risultati da me altra volta ottenuti (V. Gazz. Chim. It., XXXII, II, pag. 340; e Atti R. Acc. dei Lincei, XIV, pag. 217).

delle notevoli differenze fra le due soluzioni di idrato ferrico preparate col metodo di Péan de Saint Gilles e con quello di Graham: basta a dimostrarlo un semplice esame delle due tabelle e delle osservazioni riportate nelle pagine precedenti. Ammettendo, come ormai assai pare probabile, che tali colloidi siano delle vere *sospensioni*, la prima parebbe comportarsi come se fosse formata di particelle quasi del tutto omogenee e di dimensioni relativamente grandi, poichè la loro separazione *completa* ha luogo entro limiti abbastanza ristretti di concentrazione dell'acido che la produce: nel caso prima studiato essa ha luogo fra il 0,644 e il 0,859 % di acido nitrico. La soluzione ottenuta col metodo di Graham non pare invece così uniforme, o almeno non subisce certamente in modo così omogeneo l'azione degli agenti coagulanti: infatti la quantità dell'idrato ferrico che se ne separa aumenta gradualmente coll'aumentare della quantità di acido nitrico aggiuntovi: e viene allora spontaneo l'ammettere che le particelle che si separano per le prime e ad una data concentrazione, siano quelle di maggiori dimensioni, o almeno quelle per azione dell'acido sono divenute più complesse; sopratutto quando osserviamo che esse dànno coll'acqua pura una soluzione dotata delle stesse proprietà di quella che si ottiene col metodo di Péan de Saint Gilles.

E' quasi superfluo far notare che queste osservazioni non hanno per ora nemmeno la pretesa di esser considerate come delle vere *ipotesi*: esse rappresentano semplicemente uno dei modi più naturali di spiegare alcuni fenomeni osservati. Ulteriori ricerche potranno dar loro un maggiore o minor grado di verosimiglianza [1].

Del resto, differenze anche più profonde esistono nel modo di comportarsi di altri colloidi. Citerò soltanto qualche esempio.

L'idrosolo dell' uranato ammonico, che recentemente prepa-

[1] Queste osservazioni mi paiono però acquistare già un notevole interesse, quando le si controntino coi risultati ottenuti da varii sperimentatori sui fenomeni di « sedimentazione » delle sospensioni. Ricordo qui soltanto (intendendo ritornare più tardi su questi fatti) le esperienze di Ebell (Ber, XVI, pag. 2429) sulla successiva precipitazione delle particelle di oltremare sospese nell'acqua, a seconda della loro grandezza: quelle di Bodländer sulle sospensioni di caolino nell'acqua (Jahrb. f. Mineralog. 1893, pag. 241 sull'azione di varii elettroliti sulle sospensioni di caolino; e infine le interessanti osservazioni raccolte dallo Spring in una Memoria pubblicata nel fascicolo del luglio 1900 del *Bulletin de l'Accadémie de Belgique* col titolo « Sur la floculation des milieux troubles », e della quale un largo sunto si trova negli « *Archives des Sciences Physiques et Naturelles* » (Serie VI, vol. 10, pag. 305-321). Ciò che noto sopratutto in quest'ultimo lavoro è un primo accenno alla diversa natura dei prodotti di coagulazione delle varie sospensioni e soluzioni colloidali (V. Archives, ec. l. cit., pag. 310).

rai [1], contrariamonte a ciò che abbiamo visto avvenire per l'idrato ferrico colloidale, trattato con un acido qualunque vi si discioglie immediatamente, senza che se ne separi traccia dell'idrosolo solido; mentre per aggiunta di una traccia di un sale solubile (per es. di cloruro ammonico), esso lascia deporre un precipitato che, dopo lavaggio, si scioglie nell'acqua pura, e costituisce quindi appunto l'idrosolo solido.

Similmente tutti i sali dei metalli alcalini o d'ammonio, di acidi che dànno sali solubili di argento, separano, come risulta dalle ricerche di E. v. Meyer e Lottermoser [2], l'idrosolo solido di argento dalla soluzione colloidale del metallo.

Recentemente poi Bellucci e Parravano [3] prepararono l'acido piombico colloidale, ed osservarono che quantità anche piccolissime di acido nitrico od acetico ne producono la coagulazione: ciò che indica una differenza essenziale fra l'idrosolo di acido piombico e quello di idrato ferrico. Gli autori non dicono però se in questo caso si separa l'*idrogelo* o l'*idrosolo solido*.

Infine ricorderò che, secondo le esperienze di Pappadà [4] « gli « acidi, i sali acidi, i sali stechiometricamente neutri ed aventi « in soluzione reazione acida, non coagulano le soluzioni diluite « di acido silicico (0,6 % di SiO_2) ; e per le soluzioni più concen- « trate di colloide mostrano un'azione coagulante debole ». Ma anche qui l'autore non dice se il precipitato che si forma in questo ultimo caso sia l'*idrogelo* o l'*idrosolo solido*.

Risulta da tutto ciò, come accennai già fino dal principio, che qualunque studio dei fenomeni di coagulazione dei colloidi deve basarsi sulla distinzione dei varii « *tipi* » di coagulazione ai quali ho accennato: ed è appunto in tal modo che il campo di ricerca in questo ordine di studii viene ad ampliarsi notevolmente, richiedendo un gran numero di ricerche preliminari dirette a definire per ogni caso la « specie » della coagulazione di cui si tratta, e le condizioni in cui essa ha luogo, sia in relazione colla natura delle varie soluzioni, sia in relazione colle loro condizioni fisiche.

Roma, Istituto Chimico della R. Università,

(1) Gazz. Chim. Ital., XXXV, II, pag. 145.
(2) Journ. f. prakt. Chem. [II], 56, pag. 241.
(3) Rendic. della Società chimica di Roma, II, 1904, pag. 177-179.
(4) Gazz. Chim. It., XXXIII, II, 1903, pag. 272.

Sul comportamento elettromotore del molibdeno e su alcune analogie con quello del cromo.

Nota I. di L. MARINO.

Nel gruppo VI del sistema periodico gli elementi omologhi superiori del cromo, molibdeno, tungsteno e forse anche uranio, presentano tutti la proprietà caratteristica di diventar passivi, mentre contemporaneamente nelle condizioni ordinarie, sotto l'influsso di una corrente elettrica, generano un tipo di combinazione simile e che, qualora si prescinde dalle forme instabili, corrisponde alla più alta valenza. Siccome dal punto di vista elettrochimico questi omologhi del cromo sono stati poco studiati e giacchè man mano che altri fatti si rendon noti sembra avvalorarsi l'ipotesi di Hittorf, che possa esistere cioè una classe di corpi la cui energia chimica non si trasforma in energia elettrica, una ricerca sistematica fra questi elementi può riuscire interessante sia per lo studio delle analogie che i suddetti metalli presentano fra loro, sia per vedere fin dove l'ipotesi di Hittorf [1] può ritenersi estensibile. La natura acida dei composti anodici che si generano in virtù della grande affinità che i detti metalli han per l'ossigeno, merita senza dubbio di richiamare l'attenzione, potendoci forse fornire qualche dato interessante sul fenomeno della passività; giacchè, come noi sappiamo, quei metalli che in modo più caratteristico diventan passivi sono quelli i cui ossidi posseggono ben manifeste queste proprietà acide: così cromo, molibdeno, tungsteno, niobio, vanadio, rutenio, ferro, manganese. E sarebbe forse interessante poter stabilire quali relazioni esistono fra le proprietà magnetiche di questi elementi e la passività, poichè non è del tutto improbabile che fra questi due fenomeni esista una certa correlazione.

Per la conoscenza delle analogie fra i metalli in questione, può inoltre riuscire molto utile lo studio sulla loro capacità di polarizzazione.

Siccome in generale ogni elettrodo polarizzabile non segue strettamente la legge di Faraday, per cui le variazioni della con-

[1] Hittorf, Zeitschr. f. phys. Chem., 25, 733.

centrazione che son la primaria conseguenza del passaggio della corrente sono più piccole, ne segue che una parte della corrente serve alla carica e alla discarica del doppio strato che si origina alla superficie di contatto fra il metallo e la soluzione che lo bagna. Ora nell'unità di superficie, la densità dell'elettricità, essendo una funzione della differenza di potenziale che per la nota formola di Nernst, $\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$, dipende dalla pressione osmotica p dei rispettivi ioni, ossia dalla concentrazione c a questa proporzionale, evidentemente sarà anche una funzione di c.

Ma agli elettrodi c si cambia per azione della corrente che attraversa la cellula elettrolitica, per cui indirettamente viene a cambiarsi anche la densità superficiale del doppio strato. Nel caso di questi metalli un altro fattore prende indubbiamente parte a questo cambiamento della concentrazione; siccome essi formano il più alto grado di combinazione MX_6 e questo nuovo composto ha proprietà acide, mentre la corrente stessa, specie nei sali ossigenati, ripristina l'acido dell'elettrolite, noi avremo che l'elettrodo verrà a trovarsi a contatto o con un miscuglio di due acidi, o con la soluzione di un acido complesso, per cui concentrazione e doppio strato dovranno anche dipendere da queste due ultime circostanze. Servirà quindi molto ad illustrare il comportamento elettromotore di questi metalli del gruppo 6° il seguire più da vicino queste variazioni, insieme all'influenza che i ioni H+ e OH− possono esercitare sulla formazione del doppio strato.

In questa prima nota descriverò il comportamento anodico del molibdeno e le condizioni in cui esso può esternare la sua passività, facendo vedere da ultimo come in alcuni punti il suo comportamento elettromotore somigli molto a quello del cromo, riservandomi di completare lo studio, in un prossimo lavoro.

Sul molibdeno metallico e sulla sua capacità di reazione ha già diffusamente scritto H. Moissan [1]. Qui mi limiterò ad aggiungere soltanto qualche altro dato su l'influenza dei sali neutri. Le

[1] Moissan, C. R., 120, 1320, 1895; Le four électrique, pag. 310.

esperienze furono per lo più eseguite con tre diversi pezzi di molibdeno di cui uno era stato tolto dal centro di una massa ben fusa (*A*), l'altro dalla periferia (*B*) ed il terzo (*C*) proveniva da un'altra fusione e conteneva un percentuale più alto in carbonio. Il carbonio di *A* e *B* importava 1,08 % quello di *C* invece saliva a 2,4 % ed in entrambi i casi si trovava sotto forma di carburo, mentre non vi era traccia di grafite. All'analisi non si notò traccia di ferro, ma solo qualche traccia di ossido.

Mentre gli acidi cloridrico e solforico lasciano intatta la superficie del molibdeno, l'acido nitrico l'attacca e dà ossido misto se diluito, mentre quando la densità sorpassa 1,4 si forma direttamente acido molibdico.

Con l'acido clorico e gli altri acidi molto ossigenati, perclorico bromico, iodico, persolforico si forma senz'altro anche in soluzioni diluite, dell'acido molibdico.

Nelle soluzioni non molto concentrate di persolfato di ammonio rimane indifferente anche all'ebollizione, mentre se esse sono concentratissime incomincia già verso 60° una viva reazione e si ottiene acido molibdico.

Le soluzioni neutre sature a freddo di clorato di potassio non producono neppure per l'ebollizione alcun cambiamento. Nelle soluzioni sature a caldo e bollenti si ha acido molibdico, secondo una reazione del tutto analoga a quella che si otteneva per il vanadio, la cui equazione può essere espressa da:

$$KClO_3 + Mo = KCl + MoO_3.$$

In presenza di OH' liberi l'anione non manifesta più la sua influenza ed il molibdeno resta indifferente.

Nelle soluzioni di cloruri, bromuri, ioduri, solfati acetati, ossalati dei metalli alcalini e nelle rispettive combinazioni solubili dei metalli alcalino-terrosi rimane il molibdeno del tutto indifferente fino a che non interviene in qualche modo l'ossidazione. Tutte le volte che l'aria può avere libero accesso, basta l'ossigeno di questa per ossidarlo, il liquido si colora leggermente in bleu e il metallo perde la sua lucentezza.

Nei cloruri, i nitrati di magnesio, zinco, cadmio, nichel, piombo

non produce alcun cambiamento qualunque sia la temperatura e la concentrazione dei rispettivi sali.

Nelle soluzioni dei metalli facilmente riducibili ha luogo una riduzione, ma solo dopo riscaldamento, così $HgCl_2$, $HgBr_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$ danno rispettivamente $HgCl$, $HgBr$, $CuCl$, $FeCl_2$. Il cloruro di oro non depone oro metallico se non dopo una prolungata ebollizione e così fa anche il cloruro di platino, il tetracloruro e il sesquisolfato di iridio. È probabile che intervenga prima un'ossidazione, la quale determini poi lo spostamento del metallo, ma si può anche ammettere che si modifichi la superficie metallica del molibdeno per cui questo diventa a sua volta attivo e capace di variare la sua tensione di soluzione.

Il nitrato di argento viene ridotto già a freddo; l'argento che si depone tanto a caldo che a freddo è in masse bianche compatte e non voluminose come in modo caratteristico avviene per il vanadio.

Anche sul molibdeno i sali neutri manifestano un'azione catalitica acceleratrice [1], se aggiunti in soluzioni di elettrolitici nei quali esso si mantiene indifferente. Non si ha però la caratteristica reazione col ferrocianuro di potassio in presenza del sale neutro come per il vanadio [2].

Se il molibdeno è anodo nell'elettrolisi di soluzioni in cui esso per la temperatura ordinaria rimane del tutto indifferente, allora si ottiene nella massima parte dei casi una combinazione e questa è corrispondente al più alto grado di ossidazione, quando si prescinda dall'esistenza dell'acido permolibdico che nelle condizioni ordinarie non può ottenersi. L'originarsi della stessa forma di combinazione, sotto l'influsso della corrente permette di affermare una nuova ed importante analogia fra molibdeno e cromo, analogia già tanto spiccata nella maggior parte dei loro composti.

Per confermare quantitativamente questo fatto mi servivo di uno dei soliti tubi di Hittorf [1] con o senza il setto poroso a seconda dei casi. Nell'una branca del tubo mettevo il pezzo pesato

(1) Krefting, Om mogle metallers oxydation ned noitrale saltes medwirken, Cristiania, 1902; Chem. Industrie, 1898, N. 23; Cfr. anche Zeitschr. f. Elektr., IX, 448, 1893.

(2) Marino, Zeitschr. f. anorg. Chem., 39, 152 (1894).

(3) Hittorf, Zeitschr. f. phys. Chem., 25, 729.

di molibdeno e in essa come anche nel tubo di congiunzione mettevo la soluzione del sale o dell'acido mentre nell'altra branca del tubo mettevo una soluzione più diluita dello stesso sale o acido e una lamina di platino che funzionava da catodo. Come sorgente di elettricità serviva una batteria di sei grossi cupron e nel circuito inserivo un amperometro ed un voltametro ad argento. Dal peso dell'argento deposto nel voltametro e dalla perdita di peso che l'anodo di molibdeno subiva, si deduceva l'equivalente elettrochimico.

Il pezzo di molibdeno che doveva servire da anodo, era solidamente legato ad un filo di platino ed insieme a questo pesato: quando esso veniva posto nella combinazione affondava solo per $^1/_4$ della sua lunghezza nell'elettrolite e la branca del tubo veniva chiusa con un tappo, per evitare il rinnovarsi dell'aria la quale facilita l'ossidazione alla superficie di contatto dell'elettrolite e del metallo anche indipendentemente dall'azione della corrente. In alcuni casi, specie durante l'elettrolisi dei sali ossigenati la superficie dell'anodo si copre di uno strato di ossido, dal quale si libera lavandolo ripetutamente con HCl concentrato, poi con acqua, indi con alcool ed etere per poi seccarlo verso 40° il più rapidamente possibile. Così operando, su varie determinazioni eseguite allo scopo di controllare il metodo non si aveva che delle oscillazioni varianti da 2-3 mg. le quali rendevano la perdita dell'anodo alquanto maggiore. Nondimeno i numeri che si ottengono non lasciano alcun dubbio sull'andamento del fenomeno. Come peso atomico fu preso il valore 96. Si ottennero i numeri riportati nella seguente tabella:

TABELLA N. 1.

Elettrolisi di sali ed acidi con Mo anodo per t = 31°.

Superficie anodo circa 2 cmq.

Elettrolite	conc.	Amp.	Volt.	Ag deposto	Cal. Mo 1/8	Trovato	OSSERVAZIONI
HCl	3 %	0,021	3,75	0,3365	0,0498	0,0510	Liquido anodico giallognolo.
KCl	N/1	0,020	3,69	0,1750	0,0259	0,0261	Liquido giallo-verdastro
KI	N/1	0,017	3,63	0,1990	0,0295	0,0083	Si libera iodio
HI	3 %	0,019	3,63	0,1305	0,0194	0,0196	
KI	3 %	0,010	5,4	0,3670	0,0544	0,0413	In 3 determ. si ha una differ. corrispon. a Mo 1/8: calc. 0,040, per cui la reaz. merita di essere studiata più minutamente.
KI	N/1	0,018	3,69	0,2209	0,0327	0,0100	
KCN	5 %	0,068	3,57	0,4690	0,0695	0,0683	
KCNS	N/1	0,020	5,55	0,3225	0,048	0,0558	Sol. rosso-sangue
NH_4Fl	N/1	0,058	5,40	0,6503	0,0964	0,0943	
H_2SO_4	2 %	0,018	3,87	0,1853	0,0274	0,0284	Sol. verde-azzurrognolo
H_2SO_4	10 %	0,04	3,75	0,6862	0,1017	0,1018	Sol. verde-giallognolo
H_3PO_4	10 %	0,010	3,63	0,0722	0,0107	0,0102	Liquido azzurro
KNO_3	N/1	0,015	3,63	0,0950	0,0140	0,0160	
$C_2O_4Na_2$	saturo	0,010	3,84	0,1363	0,0202	0,0237	
$C_2H_3O_2Na$	N/1	0,100	3,84	0,1811	0,0268	0,0276	
KNO_3	2 %	0,038	3,60	0,3232	0,0479	0,0503	
K_2SO_4	2 %	0,023	3,60	0,3308	0,0490	0,0491	
$KClO_3$	2 %	0,021	3,60	0,2100	0,0311	0,0364	
$KClO_3$	1 %	0,020	3,45	0,3605	0,0534	0,0534	
KOH	N/1	0,04	3,63	0,4122	0,0611	0,0637	Liquido giallo

Da questi numeri qui riportati risulta come il Mo dà analogamente al cromo il grado più alto di combinazione, qualunque sia l'anione dell'elettrolite in cui egli funziona da anodo per la temperatura ordinaria. Il liquido colorato in verde giallognolo nel caso di combinazioni alogenate ed in azzurro nel caso di combinazioni ossigenate accenna alla formazione di composti del tipo MoO_2Cl_2 e rispettivamente Mo_3O_8. Data l'analogia col cromo la formazione di questi composti appoggia la spiegazione data da Hittorf per l'origine di acido cromico ad un anodo di cromo, mentre per il molibdeno la maggiore stabilità di questi composti clorurati rispetto all'acqua spiega perchè non si origina soltanto acido molibdico.

Nell'elettrolisi di soluzioni di ioduro di potassio, il molibdeno ha la proprietà di fissare l'anione iodio e dare acido-iodo-molibdico a seconda della concentrazione e della densità di corrente. Quando la concentrazione è grande, lo iodio non si combina e la perdita che l'anodo subisce è tanto piccola che può addirittura trascurarsi.

Per spiegare la formazione dell'ossido bleu, solubile in acqua molto probabilmente $Mo_3O_8 + Aq.$ si può ammettere data nel liquido l'esistenza del composto MoO_2Cl_2 che l'anione formi subito col molibdeno il più alto grado di combinazione e questo reagisce lentamente coll'acqua per dare acido molibdico. Questo vien poi ridotto in parte dall'eccesso di molibdeno in MoO_2, il quale per la ben pronunziata tendenza che ha a sommarsi stabilmente con MoO_3 dà origine all'ossido misto. Questo processo può esprimersi con le seguenti equazioni:

$$(1) \quad 2MoO_3 + Mo = 3MoO_2$$

$$(2) \quad 3MoO_2 + 6Cl = 3(MoO_2Cl_2)$$

$$(3) \quad 3(MoO_2Cl_2) + 3H_2O = 3MoO_3 + 6HCl$$

$$(4) \quad 6MoO_3 + 3MoO_2 = 3Mo_3O_8$$

Evidentemente il processo è per le prime equazioni del tutto analogo a quello del cromo e quindi anche qui sono sei gli atomi di cloro che la corrente deve separare e 6 sono gli atomi d'argento che si depongono nel voltametro.

Col variare della densità di corrente la perdita corrisponde sempre a Mo $^1/_6$ come si può vedere dai seguenti numeri.

TABELLA N. 2.

Elettrolisi di sali e acidi con diversa densità di corrente

$t = 31^0$

Elettrolite	Conc.	D_{100} circa	Tensione ai poli	Ag deposto	Calc. Mo $^1/_6$	Trov. Mo $^1/_6$	OSSERVAZIONI
KCl	2 %	0,07	3,51	0,4299	0,0637	0,0634	
KCl	2 %	1,8	3,51	0,6100	0,0904	0,091	
KI	4 %	0,05	3,30	0,1537	0,0229	0,0285	Traccie di iodio
KI	2 %	1,8	3,36	0,2799	0,0415	0,0242	
KI	N/2	0,9	3,37	0,3422	0,0507	0,0150	Si libera iodio
K_2SO_4	2 %	0,07	3,54	0,1794	0,0266	0,0292	

Si vede da questi dati che la forma di combinazione non varia. Vi è però da notare come densità e concentrazione si influenzino a vicenda, nella reazione fra il molibdeno e l'anione iodio. Per piccole concentrazioni e piccole densità (al disotto di 0,1 amp. per 100 cmq.) si può avere la combinazione dello iodio, mentre per concentrazioni superiori alla N$^1/_4$ e densità superiore ad 1 amp. per dcq. esso resta libero nella soluzione. Per l'acido iodidrico invece si ha sempre la combinazione quando non s'innalzino eccessivamente i due fattori suaccennati.

Questo comportarsi del molibdeno rispetto alle soluzioni di KI è assai caratteristico perchè anche il cromo con questo elettrolite presenta delle anomalie, di fronte al comportamento di tutti gli altri sali.

Facendo l'elettrolisi a 90^0, anche col variare della concentrazione il molibdeno si scioglie sempre come Mo $^1/_6$: la qual cosa si può desumere dalla seguente tabella. Come cellula elettrolitica serviva il medesimo tubo di Hittorf su una disposizione che permetteva di

essere opportunamente riscaldato a bagno-maria per la temperatura di 90°.

TABELLA N. 3.

Elettrolisi di sali con Mo anodo per 90°.

Elettrolite	Conc.	D_{100} ca.	Tensione ai poli	Ag deposto	Calc. Mo ¹/₆	Trovato	Colore del liquido anodico
KCl	N/₁	2,0	3,75	0,5102	0,0756	0,0720	Azzurro
K_2SO_4	»	2,1	3,57	0,4785	0,0709	0,0711	Verde azzurrognolo
$SrBr^2$	»	1,7	3,57	0,2637	0,0390	0,0449	
$Sr(NO_3)^2$	»	2,0	3,54	0,4764	0,0706	0,1057	Sull' anodo si svolgono bollicine gas
$C_2H_3O_2Na$	»	1,8	3,55	0,3486	0,0517	0,0542	Strie azzurre
$Sr(NO_3)^3$	»	1,7	3,57	0,3900	0,0579	0,0830	
KBr	3 %	2,0	3,54	0,2843	0,0421	0,0468	Azzurro
KNO^3	3 %	2,0	3,54	0,3099	0,0459	0,0605	Strie verdi azzurrognole
KNO^3	6 %	3,1	3,84	1,2118	0,1796	0,2407	Strie verdi azzurro
KOH	N/₂	4,5	3,69	0,9667	0,1433	0,1571	verde
KI	1 %	1,1	3,68	0,5235	0,0776	0,0829	verde azzurro

La perdita di peso che l'anodo subisce nelle soluzioni dei nitrati è molto maggiore di quella degli altri sali. Senza dubbio oltre all'elettrolisi interviene qui il fatto dell'ossidazione per cui la perdita dell'anodo non corrisponde più alla legge di Faraday. Le soluzioni di ioduro di potassio danno anche qui per piccole concentrazioni e piccole densità di corrente una combinazione analoga a quella che danno le soluzioni di cloruro e di bromuro di potassio.

Il maggiore contenuto di carbonio non dà origine ad alcun cambiamento del grado di combinazione, soltanto col crescere del carbonio aumenta anche qui la facilità con cui il Mo è capace di ossidarsi.

A fine di stabilir meglio l'influenza della temperatura ho eseguito l'elettrolisi di H_3PO_4 per 275° in una capsula di platino. Impiegando densità di corrente diverse, d'ordinario $D_{100} = 0,5 - 4$ Amp. si ottiene sempre Mo $^1/_6$ (per 0,9604 di Ag deposto si aveva ad es: una perdita di Mo = 0,1450 gr. mentre il calcolato era 0,1423).

I valori che si ottengono per l'elettrolisi dei sali fusi oscillano un po' più perchè è assai difficile evitare l'ossidazione del molibdeno.

Tutte le volte che questa è minima i numeri si avvicinano maggiormente al calcolato Mo $^1/_6$. Eseguivo l'elettrolisi con una disposizione simile a quella impiegata da Hittorf, cioè un crogiuolo di porcellana sul cui fondo si trovava un pezzettino di bismuto. Questo funzionava da catodo e la conduzione metallica con l'esterno era stabilita mediante un filo di ferro rivestito di un tubicino di porcellana. Il filo di platino che legava l'anodo e quella parte del molibdeno che non si affondava nel sale fuso era ben coperta con del cartone di amianto. La parte superiore del crogiuolo era protetta da un largo tubo di porcellana in cui circolava una corrente di acido carbonico. Con tale disposizione si ottenevano i valori qui riportati, i quali benchè non perfettamente concordanti, mi pare possano permettere di stabilire che il processo che si compie per quella temperatura è identico a quello che si compie alla temperatura ordinaria.

TABELLA N. 4.

Elettrolisi di sali fusi e di H_3PO_4 con Mo anodo.

Elettrolite	D_{100} ca.	Tensione ai poli	Ag Deposto	Calc. Mo $^1/_6$	Trovato
NaCl + KCl	1.2	3,00	0,9630	0,1427	0,1573
$ZnCl_2$	0,7	3,24	0,3705	0,0549	0,0675
KBr	6,00	3,00	0,4835	0,0717	0,0863
H_3PO_4	0,57	3,45	1,6393	0,2430	0,2195
H_3PO_4	3,00	3,00	0,9604	0,1423	0,1450

Il molibdeno come il cromo passa più facilmente in soluzione quando si mette in presenza di sali neutri, entro una soluzione di sali metallici facilmente riducibili. In questo caso si scioglie bensì con lo stesso grado di combinazione, ma la perdita di peso è più grande di quella calcolata dalla quantità di argento che contemporaneamente si depone nel voltametro. Per un miscuglio di cloruro di potassio e di cloruro di rame (2:1 si ha fra 0 — 100 su 0,9741 gr. di Ag. deposto una perdita di 0,1623, mentre il calcolato per Mo $^1/_6$ = 0,1444 e sull'anodo non si depone Cu metallico.

Se la quantità di carburo che è contenuto nel molibdeno non ha influenza nel grado di combinazione con cui il metallo passa in soluzione, nondimeno un notevole influsso si manifesta nei valori del potenziale, precisamente come già Haber (1) e Pick (2) avevano fatto notare per il ferro.

Per facilitare l'allontanamento dell'ossido, e, per avere una superficie ben levigata facevo subire al pezzettino di metallo che doveva servire da anodo il trattamento seguente: Scaldavo in una capsula di platino dell'acido fosforico a 275° e sotto questo liquido facevo formare un arco voltaico fra il pezzettino di molibdeno e un filo di platino che serviva da catodo. A questo scopo sceglievo il pezzetto di molibdeno più ben fuso e lo legavo fortemente ad un filo di platino piuttosto grosso. La densità di corrente era di 5 amp. per dmq. e la tensione ai poli di 25-30 V. Il filo di platino che fa da catodo dev'essere molto resistente e sulla punta schiacciato a scalpello. Se si ha cura di sfregar bene sotto il liquido con la punta di platino tutto il pezzo di molibdeno e di far scoccare delle scintille molto frequenti si può ottenere una superficie, ben levigata e splendente come argento. Il metallo così ottenuto si lascia raffreddare fuori il contatto dell'aria, si lava si asciuga e si fa per alcuni minuti catodo con la stessa corrente in soluzioni diluite di H_2SO_4.

Si lava allora di nuovo successivamente con acqua, alcool, etere e si fa asciugare fra carta da filtro. Se non si fa per alcuni minuti catodo il molibdeno mostra rispetto a mercurio una differenza di potenziale molto più piccola certamente in seguito a delle

(1) Haber, Zeitschr. f. Elektr., VII, 215, 1900.
(2) Pick, Zeitschr. f. Elektr., VII, 714, 1900.

modificazioni che esso subisce sotto l'azione della corrente. Secondo le condizioni in cui si trova la superficie si possono ottenere per le misure di potenziale valori molto diversi e tanto più alti quanto più grande è la quantità di carbonio contenuto. Ho misurato a questo scopo la f. e. m. di varii elementi costruiti secondo lo schema $Mo \mid \frac{MX}{N} \mid\mid \frac{KCl}{N}, HgCl \mid Hg$; il metodo impiegato nella misura fu quello di compensazione, usando come strumento zero un capillar elettrometro. Mediante un elemento normale Weston, si aveva subito riduzione a Volta.

TABELLA N. 5.

F. E. M. delle combinazioni $Mo \mid \frac{MX}{N} \parallel \frac{KCl}{N}, HgCl \mid Hg$

t. = 30°.

$\frac{MX}{N}$	A		B		C		D	
	Mo dell'interno massa fusa		Mo dell'esterno massa fusa		Mo più carburato		Mo senza carbone	
	ε = Volta	π	ε = Volta	π	ε = Volta	π	ε = Volta	π
KCl	— 0,128	— 0,431	— 0,110	— 0,449	— 0,054	— 0,505	— 0,060	— 0,50
KBr	— 0,219	— 0,321	— 0,195	— 0,364	— 0,119	— 0,440	—	—
KI	— 0,144	— 0,416	— 0,139	— 0,420	— 0,095	— 0,464	—	—
KNO_3	— 0,145	— 0,414	— 0,145	— 0,411	— 0,074	— 0,485	— 0,073	— 0,487
K_2SO_4	— 0,203	— 0,357	— 0,205	— 0,355	— 0,105	— 0,454	—	—
$C_2H_3O_2Na$	— 0,312	— 0,247	— 0,318	— 0,242	— 0,239	— 0,320	—	—
HCl	— 0,017	— 0,542	— 0,017	— 0,542	+ 0,103	— 0,66	— 0,073	— 0,487
H_2SO_4	— 0,007	— 0,552	— 0,009	— 0,551	+ 0,071	— 0,631	— 0,042	— 0,518
KOH	— 0,668	+ 0,108	— 0,671	+ 0,111	— 0,536	— 0,023	— 0,65	+ 0,09

Fra A e B, come si vede, le differenze nei valori ottenuti sono molto piccole, alquanto diversi sono quelli C i quali si avvicinano un po' più ai numeri ottenuti per il molibdeno senza carbone. Le differenze son dovute alle diverse condizioni della superficie nel momento in cui il metallo si effonda nell'elettrolite.

Prima della misura l'anodo veniva sempre meccanicamente sfregato con carta vetro, quindi lavato e rapidamente asciugato allo scopo di togliere ogni traccia di ossido. Se sull'anodo si produce una frattura nuova i valori su riferiti possono innalzarsi da 0,15 — 0,25 Volta. Lo stesso risultato poteva ottenersi facendo servire per pochi minuti il molibdeno quale catodo in una elettrolisi di acido solforico diluito. La maggiore f. e. m. che così si ottiene non è però costante e dopo pochi minuti tende a prendere valori sempre più bassi fino a che per la temperatura ordinaria arriva a valori di poco inferiori a quelli riportati nella tabella V, pei quali diviene allora costante.

Il segno — e + che precede la f. e. m. misurata sta ad indicare che il molibdeno dentro la combinazione è rispettivamente anodo e catodo.

Col semplice contatto della soluzione, a seconda della natura dell'elettrolite e della quantità di carbone si può perfino invertire la direzione della corrente. Anche il molibdeno senza carbone può mostrare questa variazione nella tensione di soluzione. Ecco i cambiamenti che esso subisce a contatto con l'acido solforico concentrato e con qualche altro elettrolite.

TABELLA N. 6.

Mo | H_2SO_4 conc. || KCl,HgCl | Hg ⟵ Mo con 1,08 di C.			Mo | H_2SO_4 conc. || KCl,HgCl | Hg ⟵ Mo con 2,4 di C.		
Minuti decorsi fra le success. letture	ε = Volt	OSSERVAZIONI	minuti decorsi fra le success. letture	ε = Volt	OSSERVAZIONI
0	+ 0,444	Non si nota alcuna solubilità	0	+ 0,452	Non si scioglie
2′	+ 0,418		2′	+ 0,422	
2′	+ 0,390		2′	+ 0,380	
2′	+ 0,359		2′	+ 0,357	
3′	+ 0,340		3′	+ 0,302	
3′	+ 0,330		3′	+ 0,348	
3′	+ 0,319		3′	+ 0,322	
5′	+ 0,304	Superficie splendente	10′	+ 0,288	
10′	+0,274		12′	+ 0,262	
10′	+ 0,248		10′	+ 0.239	
10′	+ 0,241		10′	+ 0,243	
10′	+ 0,231		10′	+ 0,216	
15′	+ 0,224		20′	+ 0,188	
20′	+ 0,196		720′	+ 0,168	Si nota qualche punto bleu sulla superficie limite fra la soluzione e l'aria
360′	+ 0,170	Superficie splendente traccie di ossido nei punti di contatto coll'aria	780′	+ 0,122	
720′	+ 0,158				

TABELLA N. 7.

Mo | H_2SO_4 conc. || KCl , HgCl | Hg

Mo senza carbone

Elettrolite e stato della superficie	ε = Volt.	OSSERVAZIONI
Appena messo nella combinazione	+ 0,261	Non si nota alcuna lubilità
Dopo una notte.	+ 0,134	
Limando la superficie, lavandola e rimettendola di nuovo nella stessa combinazione	+ 0,114	
Catodo per qualche minuto in acido solforico diluito, e poi rimesso nella combinazione dà	— 0,015	
Dopo alcuni minuti	± 0	
Dopo alcune ore	+ 0,017	Si nota qualche stria zurrognola
Ripulendo bene la superficie e rimettendolo in H_2SO_4 nuovo .	+ 0,017	
Dopo alcuni minuti	+ 0,020	Superficie nettame metallica
Lo stesso pezzo di molibdeno in acido solforico normale dà . .	— 0,030	
Se a quest'ultimo liquido si aggiunge una piccola quantità di molibdato di ammonio si ha .	+ 0,002	Superficie metallica
In una soluzione di potassa normale lo stesso pezzo di molibdeno lavato e asciugato dà. .	— 0,642	

Sarebbe inutile trascrivere qui tutti i valori che si otteng sostituendo all'acido solforico i diversi elettroliti, giacchè si ha sempre oscillazioni dello stesso ordine di grandezza. Solo si notare che quando gli acidi son diluiti o quando l'elettrolite è sale, l'inversione della corrente non si osserva che col molibd contenente carbone, giacchè con quello puro si hanno bensì va

più piccoli per il contatto coll'elettrolite, ma il segno secondo quanto ho detto di sopra, è sempre negativo.

Queste variazioni insieme al fatto che in alcuni casi l'anodo si copre di bollicine di gas ossigeno, appena si chiude in corto circuito la combinazione, mostravano che il molibdeno doveva poter presentare il fenomeno della passività, e cambiare così la sua tensione di soluzione. Per avere dei dati più sicuri combinavo il molibdeno col platino, che si trova in una soluzione concentrata di acido cromico, secondo lo schema Mo | MX || H_2CrO_4 | Pt. Si avevan così dei valori superiori ad 1 Volta per cui la differenza fra la minima e la massima f. e. m. poteva essere bene apprezzabile. Avendo constatato da esperienze preliminari che il molibdeno, dentro certi limiti, cambia la sua f. e. m. tanto più facilmente quanto più grande è la densità della corrente propria, mi servivo di una disposizione simile a quella impiegata da Hittorf per la passività del ferro (1). Anche qui non fu messa in calcolo la differenza di potenziale fra i due liquidi e la misura fu eseguita col metodo di compensazione e il capillare elettrometro come strumento zero. Ecco qui riportate alcune forze elettromotrici di alcune combinazioni:

1° Mo | $HClN/_{10}$ || H_2CrO_4 | Pt. La combinazione appena formata dà una f. e. m. di 1,023 Volta. Lasciando a se stessa la combinazione senza che si formi alcun passaggio di corrente si ha dopo $^1/_2$ ora, 1,140 Volta; e questo valore non si accresce ulteriormente. Se però il molibdeno si fa per un tempo anche piccolissimo, 1 secondo, catodo di una corrente più forte, in una elettrolisi di acido solforico diluito, si lava, si asciuga e poi si rimette nella combinazione, si può raggiungere il valore di 1,40 Volta. Se ora si determina il passaggio di una corrente attraverso la combinazione si ha subito un decremento notevole della f. e. m. A questo scopo basta la corrente propria dell'elemento. Dopo 6 minuti di corto circuito la f. e. m. all'apertura di esso era di già abbassata a 0,442 Volta e dopo 30′ minuti era $<$ 0,238 Volta. Per quanto si prolunghi il corto circuito non si arriva a raggiungere dei valori inferiori. Costruendo in modo la pila che aumenti la resistenza interna dell'elemento il valore limite minimo che la f. e. m. può raggiungere

(1) Hittorf: Ueber die Passivität der metalle; Zeitschr. f. phys. Chem., 34, 399. 1900.

si accresce gradatamente e quando quella è molto grande la passività non si manifesta più, per quanto lungo sia il circuito e il molibdeno passa in soluzione come molibdeno $^1/_6$.

Per questa esperienza serve molto bene uno dei tubi ad U da Hittorf impiegati per il cromo [1] con i due setti porosi ad ambedue le branche laterali. In generale la resistenza interna delle combinazioni costruite con questi tubi oscillava a seconda gli elettroliti fra 350 e 370 Ohm. Un pezzo di molibdeno che mostrava in soluzione di $HClN/_{10}$ appena l'elemento era formato una f. e. m. di 1,14 Volta, dopo 10 minuti di corto circuito mostrava una f. e. m. di 1,020 Volta e dopo 5 ore 1,021 Volta. Aumentando la densità di corrente, mediante una f. e. m aggiunta, la passività scompare non appena quella abbia raggiunto certi valori limiti dipendenti sopratutto dalla concentrazione dell'elettrolite. Lo stato passivo che il molibdeno prende non è stabile e ritorna da se piuttosto rapidamente nello stato attivo. Questo stato attivo non si manifesta con alcuna variazione nella valenza del metallo come per il cromo, giacchè si scioglie sempre come Mo $^1/_6$, ma mediante la capacità di combinare l'ossigeno o l'anione che dalla corrente vien reso libero. Il ritorno allo stato attivo avviene, ma non completamente anche se il molibdeno si toglie dalla combinazione e si lascia all'aria. Perciò la f. e. m. che si ottiene quando il metallo ha subito questo trattamento è sempre più piccola di quella che si ottiene producendo una frattura nuova per cui come per il cromo infiniti vengono ad essere i valori, che si ottengono in corrispondenza agli infiniti stati in cui la superficie si può trovare dentro questi due limiti dell'attività e della passività. La f. e. m. cambia poco, se con mezzi meccanici si rende ben metallica la superficie ovvero se si lascia ricoperta da un sottile strato dell'ossido che si forma. Una molto sensibile variazione si nota soltanto quando la scalfitura che si produce è piuttosto profonda. Se il Mo contiene carbonio può prendere egualmente lo stato passivo. Un pezzo che appena messo nella combinazione mostrava una f. e. m. di 1,038 Volta in 7 minuti di corto circuito abbassava la sua f. e. m. a 0,222 Volta.

Ho detto che il ritorno allo stato attivo avviene da sè senza il concorso di energia esterna; basta difatti lasciare aperta la

[1] Hittorf, Zeitschr. f. phys. Chem., XXV, 729, 1898.

combinazione perchè la f. e. m. ripassi gradatamente per una serie crescente di valori fino a raggiungere quello primitivo. In questo caso anzi esso è più alto e spesso intermedio fra quello da cui siamo partiti e quello che si può ottenere facendo servire come catodo il molibdeno

Analogamente si comporta con HBr , HI , HFl , H_2FlSi_6.

2° Mo | HCN || H_2CrO_4 | Pt. Un pò diversamente si comporta la soluzione di acido cianidrico sul molibdeno. Qui la passività non si manifesta qualunque sia la resistenza interna della pila, fino a che la concentrazione dell'elettrolite non ha raggiunto un valore piuttosto alto. Per soluzioni normali $^1/_2$ di HCN e grande resistenza interna (355 Ohm) si ha subito 1,109 Volta. Dopo 1 ora che il molibdeno si trova nella combinazione senza che sia avvenuto alcun passaggio di corrente si ha 1,325 Volta. Dopo 1 ora di corto circuito, la f. e. m. all'apertura di esso era discesa solo a 1,2577 Volta e dopo una notte ad 1,075 Volta. Lasciando aperta la combinazione in 20 minuti si ha il valore di 1,218 Volta.

Diminuendo la resistenza interna della pila e portando la concentrazione ad esser normale si ha appena si chiude la corrente 1,471 Volta e dopo 1 ora di corto circuito 1,031 Volta. Per l'HCN al 10 % si ha subito 1,530 Volta e la f. e. m. dopo 1 ora diviene 0,960 Volta. Facendo sommare alla corrente propria della combinazione un'altra di 0,10 Amp. e di una tensione ai poli di 4 Volt, il valore della f. e. m. non si abbassa ulteriormente. Si vede quindi quanto piccola sia la passività del molibdeno per le soluzioni di HCN.

3° Mo | HI || H_2CrO_4 | Pt. È importante ricordare il comportamento dell'acido iodidrico, giacchè esso ricorda quello del cromo. Quando la densità di corrente è molto piccola allora il molibdeno può combinare lo iodio e dare MoO_2I_2, corrispondentemente a $MoCl_2O_2$, ma se essa è sufficiente a scomporre il sale, allora sul molibdeno si manifesta la separazione di iodio libero. Basta già la corrente propria della combinazione per produrre questa scomposizione, quando la pila si chiude in corto circuito senza alcuna resistenza. Appena la densità è tale che il massimo della passività è raggiunto si vede subito apparire lo iodio libero. Poichè si sa che lo iodio libero non scompone mai l'acqua la formazione di MoO_2I_2 in-

duce a credere che essa possa riuscire scomposta durante la decomposizione di MoI_6 che forse in un primo momento esiste.

Certamente la mancanza di ossigeno libero nella soluzione, o di composti capaci di cederlo non lascia alcun dubbio sulla provenienza di esso. Sto anzi tentando di ottenere per questa via i composti esa-alogenati giacchè esperienze preliminari fanno sperare si possa riuscire all'intento.

La concentrazione non ha che una piccola influenza sul fenomeno. Una soluzione di acido iodidrico al 4 % dava nella combinazione Mo | HI || H_2CrO_4 | Pt subito una f. e. m. di 1,11 Volta, e se era stato per pochi secondi catodo 1,35 Volta. Chiuso il circuito su una resistenza di 10000 Ohm dopo 1 ora si ha ancora 1,08 Volta e rispettivamente 1,28 Volta. Senza la resistenza in 5 minuti la f. e. m. si è ridotta a 0,350 Volta e in 7 minuti a 0,196 Volta, il qual valore rimane poi invariato.

Una soluzione al 20 % dava subito 1,24 Volta, e dopo 10 minuti 0,25 Volta come valore costante, quando la combinazione era chiusa senza la detta resistenza. Lo stato passivo scompare completamente se il molibdeno si fa servire come catodo di una corrente di 0,02 Amp. e 4 Volta per due soli minuti secondi, e si ha di nuovo la f. e. m. di prima sebbene la superficie del metallo abbia perduto la sua lucentezza. Questo fatto è interessante perchè mostra come la presenza dell'ossido non ha nulla da fare con lo stato passivo. Anche il cromo nelle soluzioni di acido iodidrico mostra un analogo comportamento. Quando il cromo è attivo in acido iodidrico sottrae all'idrogeno lo iodio e dà CrI_2, mentre appena diventa anodo di una corrente più forte questo processo si arresta e si vedon precipitare delle strie brune dovute allo iodio libero. Nel molibdeno l'attività si manifesta con la formazione di MoO_2I_2 e come ho detto è già troppo forte la densità della corrente propria, perchè il processo possa a lungo continuare, per cui subentra subito lo stato passivo e lo iodio si libera.

4° Mo | KCl || H_2CrO_4 | Pt. Come gli acidi alogenati si comportano anche i sali di questi acidi. Solo qui la densità di corrente fa sentire meno la sua influenza. Un pezzo di molibdeno la cui superficie era ben metallica dava posto nella combinazione quando la resistenza interna era grande una f. e. m. di 0,699

Volta. Lasciando il pezzo di molibdeno a contatto dell'elettrolite senza che avvenga alcun passaggio di corrente dopo 2 ore si ha 1,090 Volta; e se si chiude dopo 2 ore su se stessa la pila senza alcuna resistenza, aprendo per 2 ore il circuito, si trova che la f. e. m. è $<$ di 0,28 Volta. La f. e. m. si vede salire da principio rapidamente per cui il valore limite inferiore è anche minore dell'anzidetto.

La superficie dell'anodo perde la sua lucentezza, e quando il corto circuito è prolungato per tutta la notte, il giorno dopo non si ritrova nel liquido anodico che qualche traccia di molibdeno. Bisogna però ricordare come il molibdeno per lungo contatto con qualsiasi elettrolite senza influsso di alcuna corrente forma piccole quantità di ossido bleu in quella parte del metallo che emerge dall'elettrolite; per cui si può senz'altro affermare che la soluzione del metallo cessa col diminuire della f. e. m. della combinazione.

Diminuendo la resistenza interna ed aumentando quindi la densità di corrente il minimo di f. e. m. che si può raggiungere è alquanto più alto. Per un pezzo di molibdeno messo nella combinazione si aveva la f. e. m. di 1,25 Volta; questa dopo che il corto circuito era durato 15 minuti, mostrava all'apertura di esso 0,603 Volta e dopo 45 minuti 0,543 Volt ed era costante dopo 18 ore, 0,378 Volta.

L'anodo si copre di un sottilissimo strato di ossido e dopo una notte non vi son che tracce di molibdeno. Aprendo il circuito la f. e. m. riprende valori crescenti ed in due ore è di nuovo 1,21 Volta. La presenza dell'ossido sull'anodo non impedisce dunque che ritorni lo stato attivo senza alcun concorso di energia esterna. Questo fatto insieme a qualche altro che si desume dal comportamento dei sali ed acidi ossigenati ci darà adito a qualche considerazione sul fenomeno della passività.

Come KCl si comporta anche KBr , KFl , $FeCy_6K_3$, $FeCy_6K_4$; solo le soluzioni di ferricianuro di potassio risentono un po' più l'influenza della densità di corrente. Nelle soluzioni di KI un pezzo di molibdeno d alla combinazione una f. e. m. di 1,202 Volta. Dopo 10 minuti di corto circuito questa si abbassa a 0,590 Volta, ed in un'ora a 0,270 Volt. Dopo due altre ore di corto circuito, all'apertura di esso, si ha una f. e. m. quasi costante di 0,259 Volta. Lasciando

aperto il circuito la f. e. m. riprende il suo valore primitivo in meno di tre ore.

Col crescere della concentrazione e sempre per la stessa resistenza interna (150 Ohm) lo stato passivo si ottiene molto più rapidamente. Per soluzioni al 10 % in 8 minuti di corto circuito dal valore primitivo di 0,803 Volta si passa a quello di 0,259 Volta, mentre intorno all'anodo si vedon comparire delle strie giallo-rosse di iodio che si discioglie nell'eccesso di ioduro di potassio. Dopo una notte di corto circuito la f. e. m. era ancora 0,259 Volta, e lasciando aperto il circuito risale in un'ora al valore di 0,829 Volta.

Se si accresce la resistenza interna della pila o meglio se si chiude l'ultima combinazione su una grande resistenza 20000 Ohm si ha sempre formazione di MoO_2I_2 e la f. e m. primitiva di 1,102 Volta. Dopo 12 ore non era discesa in questo caso se non a 1,04 Volta. Diminuendo gradatamente la resistenza fino a 2000 Ohm si ha ancora formazione di MoO_2I_2 e lo iodio s'incomincia a mettere in libertà quando la resistenza esterna vien ridotta a 3 Ohm e domina allora una f. e. m. di 0,221 Volta.

Anche negli acidi e sali ossigenati il molibdeno può mostrare la passività. Nondimeno essa può esternarsi con qualche piccola differenza.

5° Mo | HNO^3 1 % || H_2CrO_4 | Pt. La combinazione appena formata da una f. e. m. di 1,176 Volta, quando ancora nessun passaggio di corrente è avvenuto; ed in due ore di corto circuito mostra una variazione ancora poco notevole, giacchè la sua f. e. m. si abbassa appena a 0,97 Volta. Solo dopo 18 ore si è raggiunto il massimo della passività e non si riesce ad ottenere valori inferiori a 0,215 Volta. Però aprendo il circuito i valori si accrescono nuovamente da se e nella 1ª ora si ha già di nuovo 0,85 Volta e dopo 5 ore 1,143 Volta. La resistenza interna era grande 340 Ohm e la combinazione chiusa con una buona conduzione metallica senz'altra resistenza esterna.

Col crescere della concentrazione dell'acido nitrico, e per la stessa disposizione la passività appare meno manifesta. Nell'acido nitrico al 10 % che non attacca ancora visibilmente il metallo, in due ore di corto circuito, il molibdeno lascia abbassare la sua f. e. m. soltanto da 1,02 Volta fino a 0,899 Volta, mentre l'anodo si

ricopre di ossido misto. Volendo ottenere il valore minimo della f. e. m. bisogna ridurre a circa metà la resistenza interna della pila. Circola allora una corrente di 0,009 Ampère, la quale è sufficiente a far ricoprire l'anodo di numerose bollicine di ossigeno che da principio si sviluppano poi si fan sempre più lente, e comincia a manifestarsi l'origine dell'ossido misto. Intanto la f. e. m. si abbassa al suo valore minimo di 0,223 Volta e la formazione dell'ossido si arresta. Se ora si aumenta la densità di corrente per l'aggiunta di una f. e. m. esterna interrompendo dopo pochi minuti questa corrente si osserva: che se la corrente era piccola l'abbassamento della f. e. m. della combinazione può egualmente avvenire e in tempo più piccolo di quel che avviene per azione della propria corrente dell'elemento stesso; ma col crescere della densità i valori minimi della f. e. m. sono notevolmente accresciuti, ossia la corrente più forte ha diminuito nel molibdeno la capacità a diventar passivo. La f. e. m. ad es. della detta combinazione, quando per il corto circuito il molibdeno è diventato passivo importa 0,223 Volt; se ora si fa agire nello stesso senso per 10 minuti una corrente esterna di 0,13 Ampère e di 2 3 Volta come tensione ai poli, si osserva, allorchè si interrompe la corrente e si misura subito la f. e. m. che il valore minino da 0,223 Volta è salito a 0,85 Volta. Lasciando aperta la combinazione quest'ultimo valore s'accresce subito ed in un'ora è già di nuovo 1,110 Volta. Aumentando ancora la densità di corrente e misurando poi la f. e. m. dopo l'interruzione della corrente aggiunta si trova che i valori oscillano fra 0,85-0,90 Volta. Questo fatto mi sembra molto interessante perchè mostra che man mano che aumenta la quantità dell'ossigeno libero sulla superficie dell'anodo la tendenza allo stato passivo viene a diminuire.

Si vede da ciò come lo stato passivo può essere influenzato dalla presenza dell'ossigeno, ma non dipende in via assoluta da esso. Il fattore principale, essendo invece la densità di corrente, noi dovremo cercarne la causa in tutti quei cambiamenti che essa può produrre e specialmente nelle condizioni della superficie metallica come anche nei rapporti di superficie metallica e superficie elettrolitica che la bagna; donde si vede quanto può riuscire utile il proseguire lo studio nel modo che ho accennato al prin-

cipio di questa nota, tenendo conto cioè della formazione del doppio stato e della natura acida dei prodotti che si originano.

Lo stesso comportamento ora descritto si riscontra anche nei nitrati. In soluzioni di KNO_3 al 3 % e per resistenza interna della pila non molto grande (150 Ohm) si ha subito, quando nessun passaggio di corrente è ancora avvenuto, 1,036 Volta. Questo valore si innalza a 1,518 Volta, se il molibdeno si fa servire per 2-3 secondi come catodo di una corrente più forte, ma discende dopo pochi minuti ad 1,295 Volta. Se si chiude il corto circuito per 20 minuti, all'apertura di esso si trova abbassata la f. e. m. già a 0,42 Volta e dopo $^1/_2$ ora a 0,259 Volta. Facendo sommare per alcuni minuti una corrente di 0,10 Amp. e 2,15 Volta se appena questa viene interrotta, si misura rapidamente la f. e. m. della combinazione, essa si trova di 0,89 Volta, precisamente come si trova per l'acido nitrico. Anche aumentando la concentrazione si può innalzare il minimo dell'abbassamento ottenuto. Così per le soluzioni di KNO_3 al 10 % nelle identiche condizioni, un pezzo di molibdeno che aveva servito come anodo in una elettrolisi di KNO_3, dava, posto nella combinazione Mo | KNO_3 10 % || H_2CrO_4 | Pt, una f. e. m. di 0,96 Volta. Dopo $^1/_2$ ora di corto circuito la f. e. m. s'abbassava a 0,80 Volta e dopo una notte era quasi invariata giacchè si aveva il valore di 0,82 Volta.

Analogo comportamento mostrano anche le soluzioni dell'acido solforico e dei solfati, come di tutti gli altri acidi ossigenati. Così ad es. anche l'acido solforico nella combinazione:

6° Mo | $H_2SO_4N/_{10}$ || H_2CrO_4 | Pt. Dà subito una f. e. m. di 1,090 Volta, e quando ha servito per due secondi come catodo in un elettrolite qualsiasi mostra se rimesso nella stessa combinazione una f. e. m. di 1,49 Volta. In 20 minuti di corto circuito la f. e. m. si abbassa a 0,305, e dopo un'ora è sempre a 0,290 Volta. Se si apre il circuito la f. e. m. risale prima rapidamente poi lentamente al suo valore primitivo: difatti dopo 5 minuti è già 0,569 Volta, dopo 15 minuti è 0,714 Volta ed in due ore è 1,023 Volta. Nei primi minuti la superficie si ricopre di ossido bleu; se si toglie dalla combinazione si pulisce meccanicamente con carta vetro, si lava, si asciuga e si rimette nella combinazione si ha lo stesso valore di 1,023 Volta, ma in 7 minuti è già raggiunto il valore

minimo di 0,290 ed in un'ora diviene 0,253 Volta. Gli stessi valori si hanno con i solfati quando la resistenza si mantiene non molto grande (intorno a 150 Ohm). Se questa si accresce in modo da diminuire sensibilmente la densità di corrente allora il fenomeno della passività non si manifesta più. Così il molibdeno quando l'elettrolite è acido solforico normale, e la resistenza interna 340 Ohm dà subito 1,42 Volta e dopo 5 minuti di corto circuito 1,150 Volta e dopo una notte 1,140 Volta. Similmente se l'elettrolite era una soluzione di solfato di potassio normale, in sei ore di corto circuito la f. e. m. da 1,176 Volta non si abbassava che a 0,99 Volta. In questo caso si può ottenere il valore minimo aggiungendo al liquido anodico piccole quantità di nitrato, così ad es. soluzioni normali di solfato di potassio, alle quali è stato aggiunto l'1 % di nitrato di potassio, e nelle quali il molibdeno dà per la combinazione anzidetta la f. e. m. di 1,119 Volta, abbassano in 7 minuti la f. e. m. a 0,320 Volta ed in una notte 0,233 Volta. Lasciando aperto il circuito in due ore si ha di nuovo 1,186 Volta.

Se il molibdeno non è anodo di una corrente, non può per il semplice contatto con gli elettroliti, abbassare di molto, come fa il cromo, la sua f. e. m., specialmente con le sostanze che agiscono da ossidanti. Più di tutti agisce l'acqua di bromo. Se il molibdeno si lascia per alcuni minuti nell'acqua di bromo satura, poi si lava rapidamente, si asciuga e si pone nella combinazione Mo | $KNO_3N/_1$ || || H_2CrO_4 | Pt si ha una f. e. m. di 0,68 Volta, mentre prima che avesse subito questo trattamento si aveva un valore di 1,030 Volta. Un contatto più prolungato nell'acqua di bromo fa variare di poco il suddetto valore. Se si forma invece la combinazione Mo | Br + Aq || H_2CrO_4 | Pt e si chiude il corto circuito per dieci minuti, all'apertura di esso la f. e. m. del suddetto elemento dal valore iniziale di 0,90 Volta si abbassa a 0,259 Volta. Quando il pezzo di molibdeno si lasciava nella combinazione senza che si effettuasse alcun passaggio di corrente il valore primitivo di 0,90 Volta si abbassava soltanto a 0,829 Volta.

L'acqua di cloro è del tutto incapace di originare la passività e anche formando la combinazione analoga a quella del bromo, la corrente che si origina non può abbassare se non pochissimo la f. e. m. Mentre subito si ha un valore di 0,80 Volta, chiuso il cir-

cuito per 10 minuti, all'apertura di esso si trova che la f. e. m. si è abbassata solo a 0,714 Volta ed in due ore di corto circuito non si può ottenere un valore minore di 0,705 Volta. Anche l'acido nitrico fumante può diminuire un poco la f. e. m. Quando un pezzo di molibdeno è stato per 20 minuti nell'acido nitrico fumante, se rapidamente si pulisce, si lava e si mette nella combinazione $Mo \mid \frac{H_2SO_4}{N} \mid\mid H_2CrO_4 \mid Pt$, questa mostra una f. e m. di 0,775 Volta. Prolungando ancor più il contatto l'abbassamento è maggiore, ma cresce tanto rapidamente che i valori che si ottengono oscillano sempre fra 0,77-0,70 Volta

Un altro fatto che rende molto evidente la somiglianza del comportamento del molibdeno con quello del cromo ci è fornito dall'azione degli alcali caustici. Come il cromo non abbassa molto la sua f. e. m. in questi elettroliti e mediante la corrente propria origina acido cromico che si collega con l'alcale, mentre la perdita per questo processo importa Cr $^1/_6$; così anche il molibdeno abbassa negli alcali caustici, meno che in tutti gli altri elettroliti la sua f. e. m. genera allora acido molibdico e la sua perdita importa sempre Mo $^1/_6$.

Evidentemente anche qui l'energia prodotta dal collegarsi dell'acido molibdico con la potassa o con la soda sostituisce l'energia esterna che sarebbe necessaria alla formazione dell'acido molibdico. La combinazione $Mo \mid KOH \frac{N}{1} \mid H_2CrO_4 \mid Pt$ possiede appena formata una f. e. m. di 1,79 Volta. Aprendo il circuito, dopochè esso fu chiuso per 1 ora si trova invece 1,81 Volta. Diminuendo la resistenza interna da 355 Ohm a 135 si ha subito una f. e. m. di 1,81 Volta, che dopo qualche oscillazione si mantiene costante a 1,91 Volta. Se allora si chiude su se stessa per 20 minuti, all'apertura del circuito si trova un valore di 1,42 Volta che non diminuisce più ulteriormente. Per resistenze interne ancora più piccole i valori oscillano intorno a 1,40 Volta. Anche aumentando la densità di corrente, coll'aggiunta di una f. e. m. esterna, questo ultimo valore non si può più oltre abbassare.

Una differenza essenziale nel comportamento dei due metalli si ritrova nell'incapacità del molibdeno a formare nello stato at-

tivo composti inferiori o medii simili a quelli che in alcune condizioni il cromo può formare.

Quest'incapacità senza dubbio si riconnette, al pronunziato carattere acido dell'MoO_3, com'anche alla grande tendenza del metallo a dare complessi, in cui, data la grande affinità per l'ossigeno, questo ha sempre una parte preponderante. Quest'incapacità appare come proprietà caratteristica di tutto il gruppo degli omologhi del cromo e dimostrerò in un altro lavoro che essa si esplica in modo molto simile anche per il tungsteno e per l'uranio.

L'attività si manifesterebbe qui per gli acidi e sali alogenati con l'attitudine del metallo a combinare ossigeno e dare composti del tipo $MoO_2 X_2$, e nei sali ossigenati con la capacità di combinare ossigeno e ridurre l'acido molibdico per dare ossido misto. Lo stato inattivo sarebbe invece caratterizzato dall'incapacità che il metallo acquista per compiere i due anzidetti processi. Poichè alle due forze elettromotrici massima e minima non corrispondono due diversi tipi di combinazioni, noi possiamo ritenere che ad esse corrispondano due modificazioni nello stato della superficie metallica; modificazioni che se nei valori numerici esse sono influenzate dallo stato di ossido che si origina, non vengono però da questo profondamente alterate. Essendo anzi queste variazioni intimamente collegate con la densità di corrente e per alcuni elettroliti anche con la concentrazione, mi è sembrato interessante iniziare su questo punto una particolare ricerca e determinare le curve di scomposizione per l'elettrolisi di basi ed acidi con molibdeno anodo [1]. E posso fin d'ora far rilevare come la curva di scomposizione che si ottiene per le soluzioni normali di potassa caustica abbia una forma caratteristica molto simile a quella che Luther e Brislee [2] ottennero per l elettrolisi di acido cloridrico fra elettrodi di platino. Si avrebbe anche qui un tratto di curva orizzontale fra due tratti verticali. Ed è interessante questo fatto, che non pare dipenda da cause secondarie, giacchè si riscontrerebbero le stesse variazioni superficiali in due liquidi di natura chimica

[1] Queste esperienze con particolare riguardo all'influsso del tempo, della concentrazione, delle sostanze riducenti ed ossidanti sarà minutamente descritto in un altro lavoro.

[2] Luther e Brislee, Zeitschr. f. phys. Chem., XLV. 216, 1903. Vedi anche Müller, Zeitschr: f. an. Chem. 26, 1 (1901), Zeitschr. f. elektr., 8, 426, 1902.

perfettamente opposte. Nelle soluzioni degli acidi invece il tratto orizzontale è appena avvertibile. Molto probabilmente il primo cambio di direzione corrisponde all'inizio della passività, ma non ho ancora potuto accertare, se il tratto orizzontale corrisponde sempre allo stato passivo. Siccome la passivitá nel molibdeno si esplica entro due limiti di densità di corrente, così è molto probabile che essa venga limitata dai valori corrispondenti alle due inflessioni della curva.

Ricordando quanto precedentemente è stato accennato, che cioè il minimo di f. e. m. s'innalza quando la densità di corrente cresce sopra certi limiti, vediamo senz'altro come la passività vien poco influenzata dalla quantità dell'ossigeno anodico o dall'esistenza dello strato di ossido. Per la stessa densità di corrente i valori sono press'a poco eguali sia che esista lo strato di ossido, sia che esso venga meccanicamente eliminato; ci troviamo quindi in un caso un po' diverso da quelli comunemente osservati, poichè l'aumento della quantità di ossigeno tende a ripristinare lo stato attivo, essendo naturalmente, lo sviluppo dell'ossigeno collegato alla densità di corrente. La passività nel molibdeno verrebbe quindi ad esplicarsi dentro due limiti di densità compresi fra 0,004 Ampère per cm^2 e 0,10 Ampère per cm^2. Al disotto di 0,004 Ampère il metallo mostrasi attivo, è capace di dare nei sali alogenati composti corrispondenti al tipo MoO_2X_2 e nei sali ossigenati di formare e ridurre l'acido molibdico; e mostra allora combinato al platino la f. e. m. maggiore. Per densità di corrente da 0,004 a 0,10 Ampère i suddetti processi si posson arrestare ed allora si manifesta la f. e. m. minima di 0,20 Volta. Da 0,10 Ampère in su la f. e. m. minima della combinazione manifesta valori che tendono sempre più ad avvicinarsi al limite della f. e. m. massima. Tutto questo mostra come la passività dipenda esclusivamente dalla densità di corrente ed anche dal numero di Coulomb che passano per l'anodo, come dimostra il fatto che quando il metallo è attivo e nella combinazione circola una corrente di 0,004 Ampère, dopo due o tre giorni anche qui la f. e. m. si trova notevolmente abbassata. Perciò i suddetti limiti non possono esser ritenuti come assolutamente costanti

Il comportamento del molibdeno appoggia ancora una volta

l'ipotesi fatta da Hittorf sulla passività, e parla sia contro la teoria dello strato di gas sia contro quella che ammette la presenza di gas agli elettrodi; teorie del resto oggi quasi del tutto abbandonate. Anzi a questo proposito debbo confessare come neppure la spiegazione, giá prima data dal Le Blanc e ora ripetuta in un recente lavoro mi sembra sostenibile [1]; spiegazione che si presenta a prima vista molto seducente, e che tenderebbe a considerare i fenomeni della passivitá come puri fenomeni di velocitá di reazione. E là ragione, secondo il mio modo di vedere, sta in ciò che la diminuita velocitá nella formazione dei ioni, che egli considera come causa dello stato passivo, ne è giá per se stessa l'effetto. Il far rientrare, se è possibile, i fenomeni in questione nei casi di velocitá di reazione potrebbe bensi molto elegantemente servire per lo studio delle varie fasi in cui essi si presentano, ma resterebbe sempre aperta la questione sull'indagine della causa che produce lo stato passivo.

Poichè la densitá di corrente mostra tanta influenza sull'esplicarsi del fenomeno, è molto probabile che resterá incognita la vera causa fino a che noi non avremo ottenuto una più esatta conoscenza del come le superfici metalliche si posson cambiare sotto l'azione contemporanea della corrente e dell'elettrolite. Ed è perciò ch'io richiamavo poc'anzi l'attenzione sia nella curva di decomposizione della potassa caustica con molibdeno anodo, che ricorda quella ottenuta da Luther e Brislee per l'acido cloridrico con anodo di platino, sia sulla capacitá di polarizzazione di quei metalli i cui ossidi superiori hanno proprietá fortemente acide.

Dalle esperienze riportate si possono dedurre le seguenti conclusioni:

Il molibdeno benchè chimicamente possa mostrarsi come il cromo quale bi- tri- ed esavalente, nondimeno elettromotoricamente non presenta che un solo grado di combinazione.

Il molibdeno può presentarsi in due stati differenti: attivo e passivo, sebbene in condizioni diverse. A questi due stati corrispondono due f. e. m e fra questi due valori limiti ve ne sono infiniti altri che corrispondono agli infiniti stati in cui la super-

[1] Le Blanc, (Zeitschr. f. Elektr., 6, 472. 1900 — Lehrbuch f. Elek., 3 Aufl. pagina 237, 1903 — Le Blanc-Levi; Boltzmann Festschift, 1904).

ficie del metallo può trovarsi. Anche per il cromo Hittorf ha dedotto la stessa conclusione.

Lo stato attivo si ha tutte le volte che il metallo è in contatto con le soluzioni fortemente ossidanti come cloro, bromo, acido nitrico, acido clorico, e giá per la temperatura ordinaria. Ciò avviene anche per le soluzioni dei sali molto ossigenati, ma allora la temperatura dev'essere tanto più alta quanto meno concentrata è la soluzione, ed allora il metallo si scioglie dando il più alto grado di combinazione, l'acido molibdico. Come attivo può considerarsi ancora lo stato che il molibdeno prende in soluzioni concentrate di HCl , HBr , HI , HFl , H_2SiFl_6 , H_2CrO_4 , H_2SO_4 sebbene il metallo per il contatto con questi acidi neppure alla temperatura dell'ebollizione può passare in soluzione, giacchè esso mostra in questi elettroliti la più grande f. e. m. precisamente come nel caso precedente in cui egli passava in soluzione.

Lo stato inattivo si ha solo per certe densità di corrente, mostrando così il notevole influsso di questa sulle diverse variazioni della superficie del metallo.

Quando il molibdeno è anodo, se la densitá di corrente è piccola, al disotto di 0,004 Ampère per cm^2, esso mostrasi per lungo tempo attivo, e mostra la più alta f. e. m.

Per densità un po' più grande fra 0,004 Ampère e 0,10 Ampère esso diviene in pochi minuti inattivo e mostra allora la f. e. m. minima.

Per densità ancora più forti, il valore di questa f. e. m. minima comincia ad innalzarsi e tende ad avvicinarsi al valore massimo corrispondente allo stato attivo.

Questo influsso della densità di corrente si fa maggiormente sentire per gli acidi e sali molto ossigenati, ad es: per le soluzioni di acido nitrico e dei nitrati.

Quando la resistenza interna dell'elemento Mo | MX || H_2CrO_4 | Pt non è molto grande basta già la corrente propria dell'elemento per rendere il molibdeno passivo.

L'abbassamento della f. e. m. che in questi casi si produce è grande in quasi tutti gli elettroliti, ma è minore nelle soluzioni di HCN e KOH.

Lasciando da parte le piccole influenze dei singoli elettroliti,

se si ritiene come valore più alto della f. e. m. quello che si ottiene quando il Mo ha servito per qualche secondo come catodo, risulta che la differenza fra lo stato attivo (= 1,50 Volta) e lo stato passivo (= 0,20 Volta) può in media raggiungere 1,3 Volta.

Per azione di una f. e. m. che si sommi a quella della combinazione, l'anodo di molibdeno, forma in tutti gli elettroliti con consumo di energia il più alto grado di combinazione. Per i sali alogenati si origina la combinazione MoO_2X_2; per cui data la formazione di MoO_2I_2 in soluzione di acido iodidrico, e sapendo che lo iodio non scompone mai l'acqua, è molto probabile che l'anione formi col molibdeno prima il più alto grado di combinazione e questo reagisca poi coll'acqua. L'esistenza di questi composti rende ammissibile la stessa interpretazione sull'origine di acido cromico, che Hittorf aveva già dato per l'anodo di cromo.

Quando però per condizioni in cui l'elettrolisi avviene, l'anione uscente non è più capace di produrre questo processo, allora il molibdeno rimane indifferente e non sopporta come anodo alcuna perdita apprezzabile. Così le soluzioni di acido iodidrico e di ioduro di potassio possono a seconda della densità di corrente, mostrare un comportamento del tutto simile a quello del cromo, e dare iodio libero.

Lo stato inattivo che il molibdeno prende non è stabile ma tende appena cessa l'influsso della corrente a ritornare nello stato attivo. Il cromo mostra in modo simile questo ritorno dall'uno all'altro stato, ma la velocità è molto minore.

Il passaggio dallo stato inattivo all'attivo avviene tanto più rapidamente quanto più grande era l'abbassamento nella f. e. m., e la superficie non ritorna quasi mai nelle identiche condizioni di prima.

Basta fare servire uno o due secondi il molibdeno, come catodo di una f. e. m. sufficientemente grande per avere il valore massimo che lo stato attivo può mostrare; questo si mantiene per un certo tempo, e poi s'abbassa d'ordinario di circa 0,3 Volta.

Se il molibdeno si fa servire come catodo di una corrente nelle soluzioni degli acidi, nei quali egli d'ordinario rimane indifferente, non acquista per questo la capacità di poter passare in soluzione, per quanto prolungato fosse il contatto con questi elettroliti e per quanto si innalzi la temperatura.

Nel comportamento del molibdeno trova un appoggio l'idea di Hittorf che possa esistere una classe di corpi la cui energia chimica non si trasforma in energia elettrica. Allo scopo di poter illustrare questo concetto sto continuando lo studio del comportamento elettromotore degli altri omologhi superiori del cromo e della passività avendo specialmente di mira le considerazioni accennate al principio di questa nota, e nel mio precedente lavoro sul vanadio [1].

Firenze, Laboratorio di Chimica-Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori, aprile 1905.

Di alcuni acetati e formiati metallici.

Nota di E. COLONNA.

(Giunta il 28 gennaio 1905).

La letteratura chimica ci fornisce scarsi e malsicuri dati sugli acetati e formiati dello stagno e del bismuto; credo, pertanto, di fare cosa non inutile riportando i risultati di alcune esperienze da me eseguite.

Acetato stannoso.

Secondo il Ditte [2] lo stagno si scioglie nell'acido acetico concentrato, dando un acetato stannoso, che si ottiene anche trattando l'ossido stannoso idrato con dell'acido acetico puro, diluito con 7-8 volte il suo volume d'acqua: la massa bianca ottenuta dal Ditte è formata da cristalli di biacetato stannoso, corrispondenti alla formula

$$Sn\,(C_2H_3O_2)_2\ ,\ 2C_2H_4O_2\ ,\ 2H_2O.$$

Non si trova descritto l'acetato stannoso neutro.

Trattando lo stagno con l'acido acetico, sono riuscito ad otte-

(1) Marino, Sul comportamento elettromotore del vanadio, Gazz. chim. ital., XXXIV, pag. 1, 1904; Zeitschr. f. anorg. Chem.

(2) A. Ditte, Encyc. chim. del Fremy, t. III, 11. cahier (Metaux), pag. 154; A. Ditte. Recherches relatives au protoxyde d'étain et à quelques uns de ses composés; Ann. de chimie et de physique, 5. série, t. XXVII, pag. 155.

nere l'acetato stannoso neutro, facendo bollire in matraccio a ricadere 100 cc. di acido acetico (al 98 %) in presenza di gr. 90 di stagno finamente granulato. Dopo 50-60 ore, pel raffreddamento, il liquido si rapprende in una massa biancastra.

Questa, essiccata sopra una mattonella porosa, fuori del contatto dell'aria, indi riscaldata in storta di vetro, si decompone parzialmente nel solito modo, con produzione di acetone; in parte però, distilla sotto forma di lunghi aghi esilissimi, bianchi, sericei, perfettamente opachi, formanti una massa voluminosa e soffice:

L'analisi di quest'ultima ha dato i risultati seguenti:

Gr. 0,1542 di sostanza, evaporati con acido nitrico e calcinati, hanno fornito gr. 0,0978 di SnO_2;

Gr. 0,5978 di sostanza hanno fornito gr. 0,4450 di CO_2 e gr. 0,1410 di H_2O.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $Sn(C_2H_3O_2)_2$
Sn	49,94	50,10
C	20,31	20,30
H	2,62	2,54

L'acetato stannoso neutro rammollisce a 170° C., fonde interamente a 181-182° e bolle a circa 238-240° C.

E' solubile nell'acido acetico; la soluzione, dopo un certo tempo, diventa gelatinosa.

L'acetato stannoso neutro non si scioglie nell'acqua; ma in presenza di questa, fuori del contatto dell'aria, dà in definitiva origine ad un prodotto bruno, costituito da ossido stannoso, come ho potuto verificare perchè: questo composto è solubilissimo nella potassa; all'aria brucia come l'esca; tenendolo a 40° per 37 ore in una soluzione satura di cloruro d'ammonio e rimpiazzando acqua man mano che si evapora, esso cambia di colore, finchè si trasforma in una polvere giallo-chiara, costituita da idrato stannico.

Formiato stannoso.

Sono riuscito ad ottenere dei cristalli di formiato stannoso neutro facendo a lungo bollire, in un matraccio a ricadere, cc. 100 di acido formico puro con gr. 55 di stagno granulato.

Dopo 24 ore, col raffreddamento si separano dei piccoli cristalli bianchi, tabulari, con splendore sericeo, che hanno contorno parallelogrammico; l'angolo piano è di circa 74°. Alcune volte i cristalli si presentano a contorno esagonale. Il piano degli assi ottici è parallelo alla diagonale più corta. Sulla faccia tabulare si ha una bisettrice ad essa normale. L'angolo degli assi ottici è molto grande.

L'analisi di questi cristalli ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,7207 di cristalli, evaporati con acido nitrico e calcinati, hanno fornito gr. 0,5279 di SnO_2.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $Sn(HCO_2)_2$
Sn	56,67	56,83

Nel liquido da cui sono separati i cristalli, resta disciolto del formiato nella proporzione di gr. 1,67 per 100 cc., il che dimostra che il suddetto sale è poco solubile nell'acido formico. La soluzione si altera facilmente.

Il formiato stannoso è insolubile nell'acqua.

Riban, che ha studiato il comportamento dei formiati metallici con l'acqua, ha trovato che il formiato stannoso a 175° si trasforma integralmente in ossido nero di stagno, acido formico rigenerato, acido carbonico e idrogeno a volumi eguali [1].

Trattando il formiato stannoso con l'acqua, alla temperatura ordinaria, fuori del contatto dell'aria, ho notato che, dopo alcuni mesi, si converte in ossido nero di stagno.

I cristalli di formiato stannoso col riscaldamento rammolliscono verso i 140-150° C., poi fondono decomponendosi.

In contatto dell'aria si alterano, assumendo una colorazione giallognola.

Acetato di bismuto.

Usualmente si prepara cristallizzato per doppia decomposizione da una soluzione di acetato di potassio concentrata e calda con una soluzione ugualmente calda e concentrata di nitrato di bismuto. L'ossido di bismuto si scioglie nell'acido acetico concentrato, ma il sale formato non cristallizza.

[1] C. R. XCIII, 1023, e Bull. Soc. chim., XXXVIII, 108.

Si ottiene pure un composto cristallizzato trattando il bismutato di potassio con acido acetico diluito, della formula $C_2H_4O_2 \cdot BiO$ [1].

Ho preparato l'acetato neutro di bismuto trattando il bismuto con l'acido acetico.

Ho fatto bollire per 66 ore cc. 30 di acido acetico al 98 % con gr. 10 di bismuto in pezzetti. Col raffreddamento, si sono depositati dei bellissimi cristalli bianchi, tabulari, a contorno esagonale, con due lati paralleli molto più lunghi degli altri, che hanno circa eguale lunghezza.

I cristalli, bene essiccati su carta bibula, sottoposti all'analisi, hanno dato i risultati seguenti:

Gr. 0,5248 di cristalli hanno fornito gr. 0,3178 di Bi_2O_3.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $Bi(C_2H_3O_2)_3$
Bi	54,29	54,08

Cioè, si tratta di un acetato neutro.

L'acetato neutro di bismuto è discretamente solubile nell'acido acetico. Infatti, nel liquido rimasto dopo la separazione dei cristalli, resta disciolto nella proporzione del 5,87 per 100 cc. di soluzione.

Questo sale non fonde col riscaldamento, ma si decompone subito.

Con l'acqua, a freddo e a caldo, non si scioglie.

Formiato di bismuto.

Ho studiato il comportamento del metallo con l'acido formico ed ho ottenuto un sale neutro pochissimo solubile nell'acido formico, che si depone presto in forma di aghi setacei riuniti in fiocchi.

Gr. 0,1387 di sale, sottoposti all'analisi hanno dato gr. 0,0936 di Bi_2O_3.

Su 100 parti:

[1] C. Hoffmann, Ann. Chem., 223, 117.

	Trovato	Calcolato per $Bi(HCO_2)_3$
Bi	60,51	60,69

Il formiato di bismuto è pochissimo solubile, come si è già detto, nell'acido formico. Infatti nel liquido dal quale si sono separati i cristalli, restano sciolti gr. 0,044 di sale per 100 cc. di soluzione.

Riscaldato, il formiato si decompone subito senza fondere.

Torino, Laboratorio chimico della R. Scuola di applicazione per gli ingegneri.

Dosaggio della cianamide ed applicazioni.

Nota di R. PEROTTI.

(Giunta l'11 dicembre 1904).

In un mio recente lavoro sull'impiego della calciocianamide nella concimazione [1], annunciava di aver ritrovato un metodo ovvio per dosarla nelle soluzioni acquose del prodotto concimante commerciale. Non avendo infatti trovato nella letteratura alcun metodo già noto, io aveva preso a ricercarlo basandomi sulla seguente reazione:

L'amide dell'acido cianidrico reagendo con il nitrato d'argento. in presenza di ammoniaca, dà luogo a precipitazione della cianamide argentica.

Essa avviene stechiometricamente così:

$$\underset{\frac{42}{2}}{CN.NH_2} + \underset{169}{2AgNO_3} = CN_2Ag_2 + 2HNO_3$$

Dalla quale equazione risulta che, il peso di un equivalente della soluzione argentica corrispondendosi al peso di mezza mole-

[1] Staz. Agrarie ital., 1904, 9, pag. 787.

cola della cianamide, dovrà il numero dei cm^3 della soluzione di $AgNO_3$ $\frac{N}{100}$ impiegata essere proporzionale a gr. 0,00021 della cianamide stessa.

Il procedimento seguito è analogo a quello di Vohlard per la determinazione volumetrica del cloro; esso tuttavia deve alquanto modificarsi e devono verificarsi alcune speciali condizioni perchè i risultati riescano attendibili.

Si fa scendere da una buretta in una Erlenmeyer un determinato numero di cm^3 di soluzione centinormale acida o neutra di nitrato di argento alla quale si aggiunge ammoniaca in modo che il liquido divenga decisamente ammoniacale, ma non troppo. Assicuratisi di ciò si fa sgocciolare lentamente da un'altra buretta la soluzione della cianamide ottenendosi così la precipitazione della cianamide argentica che agitando un poco si raggruma al fondo della bevuta in bellissimi fiocchi di color giallo cedro. Un leggero riscaldamento facilita questa precipitazione e coagulazione. Si deve cessare dal versare la soluzione della cianamide così che resti nel liquido un eccesso del nitrato di argento. Allora, dopo lasciato un poco in riposo in modo che il liquido sovrastante al precipitato si sia chiarificato, si filtra.

Il filtrato e l'acque del lavaggio accurato del precipitato, lavaggio che dovrà farsi con acqua ammoniacale — bastano alcune goccie in 500 cm^3 di acqua distillata — si riuniscono in un'altra Erlenmeyer e si procede alla titolazione con soluzione centinormale di solfocianato ammonico. Prima però occorre acidificare il liquido e per regolarsi in tale operazione trovo opportuno versarvi tre o quattro gocce di allume ferrico da cui l'ammoniaca precipiterà l'idrato e poi a poco a poco tanto acido nitrico esente di cloro fino a che tutto il precipitato si è ridisciolto ed il liquido divenuto perfettamente incolore. Allora si titolerà come di consueto con la soluzione di solfocianato, servendo l'allume ferrico già aggiunto da indicatore.

Riferisco qui alcune titolazioni eseguite con gr 0,9642 di cianamide purissima anidra (CN_2H_2) preparata dalla cassa Merck da me nuovamente cristallizzata, disciolti in cm^3 1000 di acqua distillata.

N.	(1) Soluzione CN_2H_2 gr.	(2) *Calcolato* CN_2H_2 gr.	(3) Sol. $\frac{N}{100}$ $AgNO_3$ cm³	(4) Sol. $\frac{N}{100}$ $CSN.NH_4$ cm³	(3-4) Differenza $AgNO_3$ $\frac{N}{100}$ prec. della cianamide cm³	(5) *Trovato* gr.	(6) Errore %
1	5,0	0,004821	30,0	7,0	23,0	0,004830	+ 0,18
2	5,0	0,004821	30,0	7,1	22,9	0,004809	— 0,23
3	10,0	0,009642	50,0	4,0	46,0	0,009660	+ 0,18
4	10,0	0,009642	50,0	4,3	45.7	0,009597	— 0,47
5	10,0	0,009642	50,0	4,1	45,9	0,009639	— 0,08
6	15,0	0,014463	80,0	11,4	68,6	0,014383	— 0,39
7	15,0	0,014463	80,0	11,0	69,0	0,014490	+ 0,19
8	20,0	0,019284	100,0	8,2	91.8	0,019278	— 0,05
9	20,0	0,019284	100,0	8,4	91.6	0,019236	— 0,24
10	25,0	0,024105	130,0	15,4	114,6	0,024066	— 0,10

Dall'esame dei risultati ottenuti si rileva come gli errori si, mantengano entro limiti ammessibili; però debbo fare osservare che sulla buona riuscita delle titolazioni influisce notevolmente la quantità di ammoniaca aggiunta alla soluzione di $AgNO_3$ $\frac{N}{100}$ poichè essa non deve essere in quantità eccessiva. La cianamide argentica in tal caso si ridiscioglierebbe come in soluzione acida.

Questo metodo ho trovato che può applicarsi al dosaggio della cianamide di calcio la quale forma una parte molto importante del concime artificiale azotato « Kalkstickstoff ». La cianamide calcica solubilissima in acqua con nitrato d'argento, in presenza di ammoniaca dà luogo per doppia decomposizione a precipitazione di cianamide argentica:

$$\underset{\frac{80}{2}}{CN_2Ca} + \underset{169}{2AgNO_3} = Ca(NO_3)_2 + CN_2Ag_2$$

In tal caso 1 cm³ di soluzione $\frac{N}{100}$ di $AgNO_3$ = gr. 0,0004 di lcio cianamide.

La presenza di ammoniaca che si richiede per la precipitaone, influisce molto opportunamente impedendo la precipitazione al cloro che si trova nel concime in modo che le titolazioni posono eseguirsi direttamente sulla soluzione acquosa del concime ttenuta a freddo dopo 12 ore. Gli altri sali solubili del prodotto on possono influire.

Faccio qui seguire le titolazioni eseguite su due differenti camioni del concime:

Campione I.

Gr. 2,5 di concime in 500 cm³ di acqua distillata.

N.	(1) $AgNO_3$ $\frac{N}{100}$ cm³	(2) Soluzione della calciocianamide cm³	(3) $CSN.NH_4$ $\frac{N}{100}$ cm³	(1-3) $AgNO_3$ $\frac{N}{100}$ precipitato dalla calciocianamide cm³
1	50,0	25,0	4,2	45,8
2	50,0	25,0	4,4	45,6
3	50,0	25,0	4,8	45,2
4	50,0	25,0	4,0	46,0
5	100,0	50,0	8,7	91,3
6	100,0	50,0	8,3	91,7

Media: $AgNO_3$ $\frac{N}{100}$ precipitato dà cm³ 25,0 di sol. calciocianamide: cm³ 45,7.

$$CN_2Ca\ \% = 14,60$$

Campione II.

Gr. 3.0 di concime in 500 cm³ di acqua distillata.

N.	(1) $AgNO_3 \frac{N}{100}$ cm³	(2) Soluzione della calciocianamide cm³	(3) $CSN.NH_4 \frac{N}{100}$ cm³	(1-3) $AgNO_3 \frac{N}{100}$ precipitato dalla calciocianamide cm³
1	60,0	25,0	10,3	49,7
2	60,0	25,0	9,9	50,1
3	60,0	25,0	9,6	50,4
4	60,0	25,0	10,1	49,9
5	100,0	50,0	0,4	99,6
6	100,0	50,0	0,5	99,5

Media: $AgNO_3 \frac{N}{100}$ precipitato dà cm³ 25 di sol. calcioci namide cm³ 49,9.

$$CN_2Ca\ \% = 13,30$$

Il metodo, che io trovo sufficientemente esatto ed agevole sp cialmente operando con soluzioni di media diluizione, sto ora im piegandolo nello studio della trasformazione agraria del concim suddetto.

Roma, dicembre 1904.

A proposito della comunicazione di G. Plancher " Sulla fenilidrazina come agente riduttore „.

Risposta di GIUSEPPE ODDO ed ERNESTO PUXEDDU.

Abbiamo letto e riletto la nostra breve comunicazione alla Società chimica di Roma « Riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli per mezzo della fenilidrazina [1] » e quella ora comparsa di G. Plancher dal titolo « Sulla fenilidrazina come agente riduttore in chimica organica » [2] e non sappiamo convincerci come e perchè siamo riusciti a meritare le di lui osservazioni di letteratura chimica.

Per la natura di quel periodico, il quale, com'è noto, pubblica soltanto brevi riassunti, noi demmo ivi questo succinto cenno storico dell'argomento che ci occupava. « L'azione riducente della fenilidrazina si era *utilizzata* in chimica organica *con vantaggio* finora, soltanto per ridurre i nitrocomposti aromatici nelle ammine corrispondenti, in seguito ai lavori di Barr, *Walter* e Schmidt e Gattermann. *La nuova applicazione* trovata dagli AA. vince forse *anche questa* per eleganza e rendimento.

G. Plancher protesta contro la prima parte di quest'asserzione, che non è nostra soltanto [3], e scrive: « Per la storia della fenilidrazina l'A. crede utile far notare che lo studio di questa sua proprietà è molto più inoltrato di quanto da quelle parole risulterebbe » come se la nostra espressione « *utilizzata con vantaggio* » significasse « *limitata* » e nel dire « vince forse *anche questa* » non fosse implicitamente espresso abbastanza che altre applicazioni meno vantaggiose ha trovato quel corpo come riducente.

Per mostrarci poi che veramente tale studio è inoltrato non riesce a dare che la citazione di una memoria di O. Fischer e L. Wacker sulla riduzione dei nitrosocomposti [4] e un elenco di quanto ha fatto *sopratutti* — egli dice — *Walter* [5]; come se

(1) Rendiconti della Società, III, 114.
(2) Ibidem 135.
(3) Vedasi Walter, Berichte, *29*, 977 (1896) Ref.
(4) Berichte, *21*, 2609 (1888).
(5) Berichte, *28*, 997 Ref. (1895) e l. c.; Bull. Soc. chim. *16*, 402 e 2067 (1896).

tra i nomi da noi riportati non si trovasse anche questo, e Walter non avesse riveduto anche il comportamento generale dei nitrosocomposti con la fenilidrazina!

Se il signor Plancher avesse avuto la pazienza d'aspettare la pubblicazione della nostra memoria nella Gazzetta chimica, che spedimmo il 6 luglio scorso e l'invitiamo a leggerne il manoscritto, avrebbe visto che di quel suo elenco nulla ci è sfuggito, nella letteratura che ivi abbiamo potuto più largamente riportare, di quanto poteva aver interesse per l'argomento che ci occupava, rottura cioè del gruppo di due atomi di azoto; ma non ci è sfuggito nemmeno che i pochi tentativi eseguiti in proposito su sostanze contenenti quel gruppo, non sempre adatti alle nostre mire, una sola volta avevano dato nettamente il risultato da noi desiderato, con la riduzione cioè dell'aminoazobenzina in p-fenilendiammina. Nei nove anni decorsi dopo questa osservazione nessun'altra n'era stata pubblicata nè da Walter nè da altri ad incoraggiare la nostra ricerca.

E lasceremo che il signor Plancher apprezzi come più gli aggrada il lavoro da lui eseguito d'avere esteso ai nitroso-timolo, -carvacrolo e -naftoli [1] quanto avevano descritto sette anni prima O. Fischer e L. Wacker [2] per il nitrosofenolo e inoltre per la nitrosoanilina, la nitrosodimetilanilina e la nitrosodifenilammina. Tutto ciò non ci riguarda. Non possiamo però tacere che non arriviamo davvero a comprendere l'ultimo periodo della di lui comunicazione. Esso dice: « Senza entrare nel merito delle osservazioni di Oddo e Puxeddu l'A. crede poter affermare che l'importanza della fenilidrazina come riducente anidro era già per quanto ha detto dimostrata ». Non lo comprendiamo perchè il nostro còmpito non fu quello di dimostrare tale importanza, nè ci sembra d'aver in alcun modo lasciato adito al sospetto nella nostra comunicazione di averla messa in evidenza noi per i primi. Noi abbiamo descritto soltanto *un'altra applicazione* – questa è l'espressione da noi usata, che non bisogna dimenticare — di tale proprietà riducente — applicazione però certamente nuova, certamente

[1] Gazz chim. ital., 25, II, 379 1895.
[2] L. c.

interessante, forse più delle altre trovate finora; che del resto, com'egli ha finito col dimostrare, senza volerlo, non sono molto numerose nè molto usate, e che stiamo estendendo largamente e con ottimi risultati allo studio di tutte le famiglie di sostanze contenenti il gruppo azoico o gruppi affini.

Cagliari, Istituto chimico dell'Università, 9 agosto 1905.

Sopra due deidropinaconi dell'artemisina.

(Artemisone ed isoartemisone).

Nota di P. BERTOLO e G. RANFALDI.

(*Giunta il 19 febbraio 1905*).

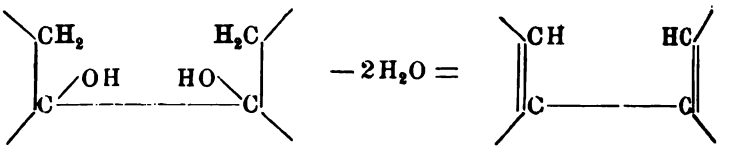
Uno di noi studiando alquanto tempo addietro l'azione dei diversi agenti riduttori sopra l'artemisina, ottenne da questa, per riscaldamento con polvere di zinco ed acido acetico, una sostanza bianca che fonde a temperatura più alta dell'artemisina; ed osservò inoltre che essa conserva ancora il legame lattonico, che non reagisce più con l'idrossilamina nè con la fenilidrazina e che è insolubile a freddo negli idrati alcalini [1].

Avendo ora intrapreso insieme lo studio di questo nuovo prodotto di riduzione, abbiamo potuto stabilirne con sicurezza la sua natura.

La sostanza che si origina per azione di zinco ed acido acetico sull'artemisina è un *deidropinacone* analogo a quello che Grassi ha ottenuto dalla santonina e che ha chiamato santonone.

L'artemisina, per uguale trattamento, perde l'ossigeno chetonico, il quale probabilmente si trasforma prima in ossidrile fenico addizionando idrogeno, ed eliminandosi quindi sotto forma di acqua con un altro idrogeno del gruppo metilenico vicino. In tal modo si determina l'unione di due molecole di artemisina, secondo lo schema seguente:

[1] P. Bertolo, Riduzione dell'artemisina con cloruro stannoso, R. Acc. Lincei (1902) vol. XI, 1° sem., serie V, fasc. II, pag. 491.



Il nuovo prodotto così formatosi non ha più funzione chetonica nè funzione fenolica. Conserva ancora l'ossigeno che l'artemisina ha in più rispetto alla santonina. Questo deidropinacone che noi possiamo considerare come una bis-ipoartemisina, per analogia a quello che si ottiene dalla santonina, lo abbiamo nominato *artemisone*.

Per ebollizione di questo pinacone con gl'idrati alcalini si ottengono i sali di un acido bibasico, il quale, a differenza di quello che si ottiene dal santonone, allo stato libero è instabile, perde facilmente due molecole di acqua e rigenera il lattone. Questo però non è il deidropinacone primitivo, ma un suo isomero, che noi abbiamo chiamato *isoartemisone*. Esso fonde ad una temperatura più bassa e devia il piano della luce polarizzata a sinistra con un potere rotatorio specifico quasi uguale, ma di segno contrario a quello dell'artemisone. Questo nuovo isomero non contiene, al pari del precedente, alcun CO chetonico nè OH fenico, infatti non reagisce con l'idrossilamina nè con la fenilidrazina e nemmeno dà alcun derivato acetilico per azione dell'anidride acetica.

Gli eteri metilico ed etilico dell'acido bibasico corrispondente a questi due deidropinaconi isomeri sono instabili come l'acido stesso.

Artemisone.

Gr. 10 di artemisina furono disciolti in 300 cc. di acido acetico al 50 % e la soluzione venne riscaldata sopra un bagno maria aggiungendovi della polvere di zinco a piccole porzioni. La soluzione che da principio era incolore, col riscaldamento assunse una colorazione gialla, mentre a poco a poco si separava un precipitato bianco fioccoso.

Dopo 6 ore circa di riscaldamento, quando il precipitato non aumentava più, si lasciò raffreddare il liquido e si raccolse il precipitato alla pompa, lavandolo prima con acido acetico al 50 %

e poscia con acqua, e finalmente venne disseccato nel vuoto, sotto campana ad acido solforico. La sostanza in tal modo ottenuta, mescolata con della polvere di zinco rimasta indisciolta, venne ripetutamente estratta con alcool bollente, e la soluzione alcoolica filtrata lasciò separare per raffreddamento dei minutissimi cristalli bianchi, in certi punti raggruppati a piccoli mammelloni. Per concentrazione dell'alcool fu completamente ottenuta la sostanza e purificata quindi per successive cristallizzazioni dall'alcool bollente. Fonde a 273°-274°. È insolubile nell'acqua, poco solubile in etere, etere petrolico e cloroformio, discretamente solubile nell'alcool e nell'acido acetico bollenti.

La sostanza purificata e disseccata a 100° sino a peso costante fu sottoposta all'analisi elementare, e diede risultati che concordano con la formola:

$$C_{30}H_{34}O_6$$

I. Gr. 0,2974 di sostanza diedero gr. 0,7990 di CO_2 e gr. 0.1877 di H_2O.

II. Gr. 0,1795 di sostanza diedero gr. 0,4844 di CO_2 e gr. 0.1165 di H_2O.

III. Gr. 0,1686 di sostanza diedero gr. 0,4560 di CO_2 e gr. 0,1116 di H_2O.

	Trovato in 100 parti			Calcolato per
	I	II	III	$C_{30}H_{34}O_6$
C	73.27	73,59	73,70	73,47
H	7,07	7,11	7,11	6,94

L'artemisone conserva le proprietà lattoniche dell'artemisina; infatti si discioglie a caldo negl'idrati alcalini per dar luogo alla formazione dei sali di un acido, che potremmo chiamare *artemisonico*, il quale, a differenza di quello che si ottiene dal santonone, è poco stabile allo stato libero, perde acqua e rigenera il lattone. Questo non è più il primitivo pinacone, ma il suo isomero, l'*isoartemisone*, che descriveremo in seguito.

In principio avevamo creduto che questo nuovo prodotto di riduzione fosse identico a quello che uno di noi ha ottenuto riducendo l'artemisina con cloruro stannoso in soluzione cloridrica [1], di cui la composizione corrisponde a quella della santonina; e ciò dal fatto che l'artemisone le somiglia per alcuni caratteri e le si avvicina nel punto di fusione e anche nella composizione centesimale [2].

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico di questo prodotto non ci è stato possibile poterla eseguire stante la sua poca solubilità nei solventi. Per quanti tentativi abbiamo fatto, non abbiamo potuto ottenere risultati soddisfacenti, poichè la sostanza si separava cristallina prima di giungere al punto di congelamento del solvente. Il nostro dubbio però è stato chiarito in seguito, quando abbiamo determinato il peso molecolare del deidropinacone isomero, il quale, come sarà descritto appresso, si presta assai bene alle determinazioni col metodo crioscopico, stante la sua facile solubilità nell'acido acetico glaciale.

L'artemisone è attivo alla luce polarizzata ed è destrogiro con un potere rotatorio specifico $[\alpha]_D + 159$

Solvente acido acetico glaciale [3].

Concentrazione della soluzione %	1,102
Temperatura	18°,5
Lunghezza del tubo in mm.	220
Deviazione osservata per $[\alpha]_D$	+ 3°,86
Potere rotatorio specifico	+ 159

L'acido bibasico libero corrispondente all'artemisone abbiamo tentato di ottenerlo decomponendo con acido cloridrico o acetico la soluzione del suo sale di bario.

(1) P. Bertolo, Rendic. della R. Acc. dei Lincei, vol. XI, 1902, 1° sem., Serie V, fasc. II, pag. 486.

(2) La sostanza che si ottiene per riduzione dell'artemisina con cloruro stannoso in soluzione cloridrica fonde a 270° ed ha la formola: $C_{15}H_{18}O_3$, corrispondente a 73,17 % di C. e a 7,32 di H.

(3) La determinazione del potere rotatorio non si è potuta eseguire in alcool, perchè in esso l'artemisone è meno solubile che nell'acido acetico, e quindi non si possono avere soluzioni alcooliche discretamente concentrate alla temperatura ordinaria.

Il precipitato che si ottiene per tale trattamento conserva le sue proprietà acide fintanto che è umido; appena lo si dissecca, anche sotto campana con acido solforico, perde a poco a poco gli elementi dell'acqua, e si trasforma, come abbiamo detto innanzi, nell'isopinacone.

Ne abbiamo preparato i sali di sodio e di bario per ebollizione diretta dell'artemisone coi rispettivi idrati, e il sale di argento per doppia decomposizione del sale di bario con nitrato d'argento.

Sale sodico. — Per poter ottenere questo sale in uno stato di sufficiente purezza, abbiamo riscaldato l'artemisone e l'idrato sodico in soluzione alcoolica. Dopo due ore circa di riscaldamento, la soluzione fredda fu sottoposta alla corrente di anidride carbonica per eliminare l'eccesso di alcali; quindi filtrata e precipitato il sale formatosi per aggiunta di etere. In tal modo il sale sodico si ottiene in piccoli cristalli aghiformi e duri.

È deliquescente, solubile in alcool, poco solubile in etere e in etere petrolico.

La soluzione acquosa del sale sodico trattata con:

Cloruro ferrico dà precipitato biancastro gelatinoso alquanto solubile in eccesso.

Nitrato d'argento dà precipitato bianco floccoso solubile a caldo senza apparente riduzione.

Acetato di piombo dà precipitato bianco voluminoso.

Cloruro mercurico dà a freddo leggera opalescenza che aumenta trasformandosi in vero precipitato col riscaldamento.

Solfato di rame dà precipitato azzurro-pallido floccoso che si separa poco a poco ed è insolubile a caldo.

Nitrato di cobalto dà leggero precipitato che si ridiscioglie a caldo.

Cloruro di nichelio dà leggero precipitato che in massima parte scompare a caldo.

Preparazione del sale di bario. — Gr. 3 di artemisone furono messi a bollire con la soluzione del doppio della quantità calcolata di barite. Dopo qualche ora di ebollizione la sostanza si disciolse quasi completamente.

Il liquido filtrato fu sottoposto ad una corrente di anidride carbonica per precipitare l'eccesso d'idrato di barite, e quindi fu

nuovamente filtrato. Da tale soluzione venne separato il sale di bario per concentrazione nel vuoto sino a piccolo volume e successiva precipitazione per aggiunta di alcool. Il precipitato formatosi, raccolto sopra un filtro venne lavato con alcool e quindi essiccato.

Il sale di bario così ottenuto, si presenta sotto forma di polvere bianca cristallina, solubile nell'acqua, pochissimo nell'alcool e nell'etere. La sua soluzione acquosa evaporata a bagno-maria subisce una parziale decomposizione e lascia precipitare del carbonato di bario.

Il sale, purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, e disseccato a 100° sino a peso costante, fu analizzato tanto per calcinazione diretta, quanto per decomposizione con acido cloridrico e precipitazione del solfato di bario dalla soluzione cloridrica filtrata.

Con tutte e due i processi si ebbero risultati concordanti per la formola:

$$C_{30}H_{36}O_8Ba$$

I. Gr. 0,3104 di sale di bario diedero gr. 0,1078 di $BaSO_4$.
II. Gr. 0,4014 di sale di bario diedero gr. 0,1314 di $BaSO_4$.

	Calcolato per $C_{30}H_{36}O_8Ba$	Trovato I	Trovato II
Ba =	20,72 %	20,50	20,63

Preparazione del sale d'argento. — Abbiamo preparato il sale d'argento aggiungendo alla soluzione alcoolica del sale di bario una soluzione acquosa concentrata di nitrato d'argento. Il precipitato bianco formatosi venne raccolto alla pompa sopra un filtro lavato accuratamente prima con alcool diluito e poi con alcool assoluto. Il sale d'argento così ottenuto è abbastanza stabile alla luce specialmente quando è allo stato secco. È solubile nell'acqua bollente con parziale decomposizione e per raffreddamento si deposita in fiocchi bianchi. È pochissimo solubile nell'alcool e insolubile nei solventi anidri.

Purificato per cristallizzazioni dall'alcool acquoso e disseccato in essiccatore ad acido solforico e in ambiente oscuro, fu sottoposto all'analisi:

I. Gr. 0,1914 di sale d'argento diedero gr. 0,0556 di Ag.
II. Gr. 0,2774 di sale d'argento diedero gr. 0,0802 di Ag.

Calcolato per $C_{30}H_{38}O_6Ag_2$	Trovato I	Trovato II
Ag = 29,18 %	29,05	28,91

Abbiamo fatto dei tentativi per la preparazione degli eteri metilico ed etilico dell'acido bibasico instabile, facendo agire i ioduri di metile e di etile separatamente sul sale d'argento. Però il nostro lavoro rimase infruttuoso in quantochè ottenevamo sempre come prodotto delle reazioni il lattone isomero a quello da cui eravamo partiti, cioè l'isoartemisone. Del resto tale comportamento era da prevedersi, considerando l'instabilità dell'acido libero, il quale analogamente agli acidi del tipo santonina, contiene un ossidrile alcoolico secondario risultante dall'apertura del legame lattonico, e quindi incapace di formare degli eteri stabili.

Isoartemisone.

Questo deidropinacone isomero al precedente formasi, come si è detto innanzi, per ebollizione dell'artemisone con gl'idrati alcalini o con la barite e successiva decomposizione dei rispettivi sali per mezzo di un acido. Formasi anche in piccola quantità nella preparazione dell'artemisone per azione di polvere di zinco e acido acetico sull'artemisina; infatti noi lo abbiamo potuto isolare dalle acque madri acetiche provenienti dalla preparazione dell'artemisone.

Anzi abbiamo osservato che adoperando nella riduzione dell'artemisina, dell'acido acetico più concentrato del 50 % (cioè di una concentrazione dal 75 all'80 %), il nuovo isomero si può ottenere in quantità anche maggiore dell'artemisone. Però in questo modo ottenuto è assai impuro di resine, e la sua purificazione presenta molte difficoltà.

Laonde è sempre preferibile, come metodo di preparazione, partire dall'artemisone facendolo bollire con barite, e poscia decomporre il sale di bario con acido cloridrico.

L'isoartemisone è assai più solubile nei comuni solventi del suo isomero. Si scioglie un pochino anche nell'acqua; è solubilissimo in alcool e in acido acetico, dai quali solventi non si può cristallizzare: è poco solubile in etere, benzolo ed etere petrolico.

Abbiamo potuto ottenerlo puro facendo la soluzione in etere bollente e anidro e poscia precipitandolo dalla soluzione eterea per mezzo di etere petrolico. In tal modo si ottiene sotto forma di minutissimi cristalli bianchi che fondono a 182°-183°.

La sostanza disseccata a 100° sino a peso costante, sottoposta all'analisi, diede dei risultati concordanti con la formola:

$$C_{30}H_{34}O_6$$

I. Gr. 0,1510 di sostanza diedero gr. 0,4080 di CO_2 e gr. 0,0996 di H_2O.

II. Gr. 0,1612 di sostanza diedero gr. 0,4368 di CO_2 e gr. 0,1074 di H_2O.

	Calcolato per $C_{30}H_{34}O_6$	Trovato in 100 parti I	II
C	73,47	73,68	73,88
H	6,94	7,30	7,38

Come è stato accennato innanzi, la determinazione del peso molecolare dell'isoartemisone ci è riuscita facile, stante la sua maggiore solubilità nell'acido acetico.

1ª Determinazione:

Concentrazione della soluzione % 2,227
Abbassamento del punto di congelamento . 0°.19
Costante dell'acido acetico 39

		Calcolato per $C_{30}H_{34}O_6$
Peso molecolare trovato	457.8	490

2ª Determinazione:

Concentrazione della soluzione % 2,464
Abbassamento del punto di congelamento . 0°,205
Costante dell'acido acetico 39

		Calcolato per $C_{20}H_{34}O_4$
Peso molecolare trovato	468,7	490

L'isoartemisone è anche attivo alla luce polarizzata con un potere rotatorio specifico quasi uguale, ma di senso contrario a quello dell'artemisone.

Solvente	I Determinazione Alcool assoluto	II Determinazione Acido acet. glac.
Concentrazione della soluzione %	1,4464	1,0576
Temperatura	19°,5	13°
Lunghezza del tubo in mm. . .	220	220
Deviazione osservata per $[\alpha]_D$.	— 5°	— 3°,56
Potere rotatorio specifico . . .	— 157	— 153

L'isoartemisone conserva al pari dell'artemisone le proprietà lattoniche. È insolubile a freddo negl'idrati e carbonati alcalini, vi si discioglie a caldo e riprecipita inalterato per mezzo di un acido. Esso non reagisce con l'idrossilamina nè con la fenilidrazina e nemmeno con anidride acetica; quindi si può ritenere che non contiene al pari del suo isomero, alcun CO chetonico nè OH fenico.

Avendo constatato che il potere rotatorio dell'isosantonone è in senso contrario e della stessa intensità di quello dell'artemisone, ci è nato il sospetto che queste due sostanze fossero stereoisomere e rappresentassero due forme antipode; e quindi abbiamo tentato di ottenere la forma racemica per unione equimolecolare dei due isomeri. I tentativi però non ebbero risultato favorevole alle nostre previsioni; e, sia facendo bollire la soluzione alcoolica di uguali quantità dei due deidropinaconi, sia riscaldandoli direttamente sino a completa fusione, abbiamo potuto separare per cristallizzazione frazionata dall'alcool i due primitivi componenti, che vennero identificati dai loro caratteri, dal punto di fusione e dal potere rotatorio.

Dalle brevi esperienze sopra descritte rimane dimostrato che l'artemisina nel processo di riduzione con zinco ed acido acetico si comporta in modo analogo alla santonina, dando origine ad un

composto pinaconico derivante dall'unione di due molecole, in seguito ad eliminazione dell'ossigeno chetonico; mentre l'altro atomo di ossigeno che nell'artemisina vi si trova in più rispetto alla santonina, non viene eliminato durante il processo di riduzione, ma rimane inalterato.

Su questo deidropinacone dell'artemisina noi seguiteremo le nostre ricerche con l'intendimento di potere con mezzi di riduzione più energici eliminare l'atomo di ossigeno in più; e quindi potere pervenire al santonone o al suo isomero, i quali appunto differiscono dai deidropinaconi provenienti dall'artemisina per avere un atomo di ossigeno in meno.

Catania, Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università, 17 febbraio 1905.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

Equivalente elettrochimico del tellurio [1].

Nota di G. GALLO.

(Giunta il 22 gennaio 1905).

Fin da quando nel 1833 il Faraday ha scoperto la sua famosa legge sull'elettrolisi, essa ha trovato sempre la più rigorosa conferma nella pratica. Se non si tien conto dei primi tempi in cui essa fu messa in dubbio e combattuta addirittura dal Berzelius in causa della mancanza di un concetto chiaro sulla differenza esistente fra *quantità* di elettricità ed *energia* elettrica, si può dire che ben poche leggi si dimostrarono sempre così rigorosamente esatte nel campo sperimentale. Dal lavoro del Matteucci [2] nel 1835 e da quello di Renault nel 1867 [3] via via fino alle classiche esperienze di Lord Reyleigh e M. Sidyewich [4] e di W. Kohlrausch [5] sulla determinazione in misure assolute dell'equivalente elettrochimico dell'Ag e dell'H, nei casi più svariati sia con elettroliti allo stato di fusione, che allo stato di soluzione, fu confermato che « la massa elettrica è sempre esattamente proporzionale alla massa degli ioni messi in libertà, e che questi, per masse elettriche uguali stanno nel rapporto dei loro equivalenti chimici » [6]. Le apparenti divergenze sono semplicemente causate da influenze perturbatrici o da reazioni secondarie.

La legge di Faraday include quindi il concetto degli equivalenti chimici, o valori stechiometrici, di quelle grandezze cioè che

[1] Il dott. Pellini in una nota apparsa recentemente nei rendiconti della R. Accademia dei Lincei (Vol. XIII, fasc. V, Sem. II, pag. 275) afferma di aver egli iniziato studi analoghi a questi ancora nel tempo in cui io mi trovavo presso l'Istituto chimico di Padova. È vero infatti, che in quel tempo il Signor Pellini si occupava della determinazione del peso atom. del tellurio impiegando il processo di ossidazione e di riduzione, ma quando io intrapresi qui in Roma, il presente lavoro, non ero affatto a conoscenza che il Signor Pellini avesse incominciato a lavorare su un processo elettrolitico di determinazione del tellurio stesso. Ciò non ostante io non credo di avere con questo invaso il suo campo, perchè dal contesto di questa nota, sarà facile vedere, meglio forse che non dalla mia prima comunicazione sull'argomento, che lo scopo delle mie ricerche, quantunque istituite sullo stesso elemento, è molto diverso da quello che egli si prefigge.

[2] Matteucci, Ann. de Chem. e phys., T. 58, II serie, 1835.

[3] Renault, Ann, de Chem. e phys., XI, IV, serie 1867.

[4] Lord Reyleigh e Sidyewich, Philos. Transac,, 175, 458, 1884.

[5] Kohlrausch Wiedem. Ann. 55, 288, 1895.

[6] Ostwald, Grundriss der allgem. Chem., 1903.

esprimono le quantità in peso di ogni elemento che corrispondono o equivalgono all'idrogeno preso come unità; e siccome la valenza di un elemento è valutata dal numero degli atomi di H o di un elemento monovalente, che esso può saturare, si deduce anche che la valenza è una funzione dei pesi di combinazione o valori stechiometrici. Questi ultimi rappresenterebbero quasi delle frazioni di atomi corrispondenti ciascuno ad 1 valenza o ad un atomo di H, e si possono facilmente calcolare dividendo il peso atomico per la valenza.

Però la valenza non è una quantità costante negli elementi, e varia a seconda che si manifesta rispetto ad una sostanza, o rispetto ad un'altra; e di questa variabilità ce ne dà prova il comportamento degli *ioni*. Noi siamo arrivati alla *valenza degli ioni*, basandoci sul comportamento elettrolitico di molte sostanze in soluzioni diluite. Si è trovato infatti che ad ogni *valenza*, (ossia ad ogni 1,01 di H) corrisponde una quantità costante di elettricità, e precisamente 96537 Coulomb. Così il catione Fe che si comporta come bivalente nei sali ferrosi è carico di 2×96537 Coulomb, mentre nei sali ferrici, comportandosi come trivalente è carico di 3×96537 Coulomb, e questa valenza degli ioni corrisponde precisamente alla valenza dedotta dalle considerazioni atomistiche e dai risultati analitici e stechiometrici. E siccome gli ioni monovalenti hanno un'eguale carica elettrolitica di 96537 Coulomb, così la *valenza degli ioni* possiamo rappresentarla col rapporto fra la quantità di elettricità, della quale sono carichi gli ioni polivalenti, e la carica di un ione monovalente, ciò che si può esprimere anche così:

Le quantità dei diversi ioni, collegate con quantità uguali di elettricità stanno in rapporto dei pesi di combinazione di questi ioni.

Nella elettrolisi gli ioni si mettono in movimento e cedono agli elettrodi la loro carica trasformandosi in materia neutra; ora le quantità di elettricità che sono messe in moto, sono proporzionali al numero di ioni presenti, e per ogni grammo-ione sono espresse da 96537 Coulomb, o da un multiplo di questa quantità quante sono le valenze dell'ione stesso, qualunque sia la sua natura.

È in questo movimento che consiste l'essenza della legge di Faraday, ma la separazione degli ioni agli elettrodi è il miglior mezzo per verificare la sua esattezza.

Questa legge, ripeto, è rigorosissima, e ricorda quella di Dulong e Petit sulla capacità calorifica degli atomi, e dimostra, come dice l'Ostwald [1] un'importante analogia colla legge sui volumi di Gay Lussac, e con quella di Avogadro.

L'unità di elettricità, il Coulomb, isola da una soluzione di nitrato di Ag, secondo le esperienze di Kohlrausch e di Lord Rayleigh mmgq. 1,1181 di Ag; e poichè il peso atomico dell'Ag è 107,938 si richiederanno, come si è detto, $\frac{107,938}{0,0011181} = 96537$ Coulomb [2] perchè migri. 1 grammo equivalente di Ag. Per effetto della legge di Faraday, 96537 Coulomb esprimono quindi la quantità di elettricità che può essere trasportata da 1 grammo equivalente di qualsiasi ione. Reciprocamente 1 Coulomb per attraversare un elettrolita richiede $\frac{1}{96537} = 0,0001036$ gr. equivalente di un ione qualunque. Moltiplicando quindi per questo numero il peso equivalente espresso in grammi di un ione qualunque si ottiene la quantità di questo ione messo in libertà da 1 Ampère secondo. I numeri così ottenuti si chiamano *equivalenti elettrochimici*.

In tutti i trattati di elettrochimica, viene riportata una tabella, nella quale sono esposti i pesi atomici, i pesi equivalenti, e gli *equivalenti elettrochimici* degli elementi più importanti, equivalenti elettrochimici *calcolati* secondo il modo anzidetto. Ora è strano, che, per quanto io mi sappia, oltre agli equivalenti elettrochimici

(1) Ostwald, Grundlinien der anorganis. Chem., II Aut. l., pag. 205.

(2) Dai recenti studi del Plank, colla nuova legge sulla radiazione, risultò che un grammoatomo di qualunque sostanza, contiene un numero di atomi = a $0,617 \times 10^{24}$ vale a dire che un atomo di H peserà gr. $1,62 \times 10^{-24}$ da ciò si trova, che la quantità di elettricità corrispondente ad un atomo monovalente sarà: $\frac{96537}{0,617 \times 10^{24}}$, cioè $15,63 \times 10^{20}$ $\times 10^{-20}$ parti di Coulomb; questa sarebbe la quantità di elettricità che accompagnerebbe l'ione monovalente, e che si chiama *elettrone* —, mentre l'ione bivalente avrebbe una carica doppia, quello trivalente una carica tripla ecc.

dell'Ag, dell'H e del Cu, non si sia finora tentato di determinare sperimentalmente anche gli equivalenti elettrochimici di altri elementi, ed è tanto più strano quando si pensi che sono appunto gli equivalenti elettrochimici dell'Ag e dell'H che, noi impieghiamo come unità di misura della quantità di elettricità, misura che viene fatta determinando la quantità di uno di questi elementi decomposto, in un dato tempo.

L'importanza che può avere la misura degli equivalenti elettrochimici dei varii elementi apparisce manifesta se si tien conto che in base alla loro esatta determinazione si può arrivare al peso atomico dell'elemento corrispondente, o almeno decidere entro quali limiti esso possa aggirarsi.

La determinazione esatta di questi equivalenti elettrochimici presenta, è vero, delle grandi difficoltà, ed è appunto in queste che risiede forse la causa dell'abbandono, (ingiusto abbandono però) in cui furono sinora lasciati; ma è logico d'altra parte ammettere, dal momento che tali difficoltà si sono potute superare per l'Ag, per l'H e pel Cu, che non sia esclusa la possibilità di eliminarle anche in altri casi.

Queste difficoltà sono di vario genere, e si possono riassumere nelle seguenti: — I. Evitare le reazioni secondarie agli elettrodi e nell'interno dell'elettrolita. — II. Evitare la decomposizione contemporanea di altri elettroliti. III. — Determinare la forma di combinazione dell'elettrolita e quindi la valenza dell'elemento in questione. — IV. Stabilire la densità di corrente e la temperatura più convenienti.

Naturalmente la via più ovvia per arrivare allo scopo sarà quella di ricorrere alla disposizione di un voltametro, allo scopo di mantenere costante il numero di ioni nella soluzione, e di confrontare il peso di un dato elemento che viene decomposto in esso da una data quantità di elettricità, col peso di un altro elemento deposto dalla stessa quantità di elettricità di un voltametro campione.

Uno dei pesi atomici che fu e che è più caldamente discusso e che ha perciò solleticato la laboriosità di molti sperimentatori, è senza dubbio il peso atomico del *tellurio*. Esso è stato determinato per la prima volta dal Berzelius nel 1813, ed il numero ot-

tenuto è quello che egli ha indicato nella sua tavola dei pesi atomici pubblicata nel 1828, cioè, 129,2. Il suo Te però era impuro, e conteneva certamente del selenio, che non fu scoperto che nel 1817. Berzelius riprese le sue determinazioni nel 1835 trasformando il Te in TeO_2 e trovò per p. a. 128.28. Nel 1857 Hauer [1] mediante la preparazione e l'analisi del bromuro doppio di Te e K, indica come p. a. il numero 127,93. Nel 1879 il Wills [2] ottiene dei risultati assai variabili, l'ossidazione mediante l' HNO_3 gli fornisce dei valori oscillanti fra 126,73 e 127,93. Clarke [3] Meyer e Seubert hanno continuato lo studio di questa questione, che è stata ripresa più recentemente da Brauner (1889), Standenmayer (1895), Metzner (1898), Pellini (1901), Steiner (1901), Gutbier (1902), Kötner (1902). Dalla precedente relazione apparisce quali numerose ricerche abbia eccitato la determinazione del peso atomico del tellurio. L'interesse che spetta a queste ricerche è sopratutto teorico. Si sa infatti che nella classificazione del Mendeleieff, il Te deve avere un peso atomico minore di quello dell'iodio, fissato in seguito ai lavori classici di Stas e del Ladenburg [4] e di altri a 126,85. Orbene ad eccezione delle misure del Clarke e di quelle di Meyer e Seubert, tutti gli altri osservatori hanno trovato dei valori superiori a 127.

Si devono a Brauner [5-6-7] delle ricerche molto estese su questo argomento, ricerche nelle quali egli ha impiegato successivamente l'ossidazione con HNO_3, ed acqua regia, la riduzione dell'anidride tellurosa, la trasformazione del Te in solfato basico, la sintesi dei tellururi metallici, ed infine l'analisi dei bromuri.

I bromuri sono troppo igroscopici per prestarsi a delle misure precise, i tellururi metallici troppo difficili ad ottenere in uno stato completo di purezza anche preparandoli cristallizzati col processo di Margottet. Quanto alle difficoltà degli altri metodi, esse sono considerevoli e Brauner non le ha superate completamente. L'ossidazione non si è mai potuta realizzare integralmente

(1) Hauer. Jour, prakt. Chem., 79, 98, 1858.
(2) Wills, Ann. Chem. Pharm. Lieb., 202, 242, 1890.
(3) Clarke, Constantes of. nature, Par. V, Washington, 1882, 83.
(4) Ladenburg., Ber. Chem. Gesells., 35,2275.
(5) Brauner, Ber. Chem. Gesells., 16, 3054, 1883.
(6) Brauner, Jour. Chem. Soc., T. 382, 1889.
(7) Brauner, Jour. Chem. Soc., T. 67, 549, 1895.

mediante l'HNO_3, e l'acqua regia stessa lascia un residuo proveniente dall'attacco dei vasi. Infine, e sopratutto il Te di Brauner non era assolutamente puro, in quanto che egli aveva separato bensì il Pb ed il Cu, ma non accenna affatto all' Sb, la cui presenza si deve temere giacchè la distillazione, processo ultimo di purificazione al quale egli si arresta, è insufficiente a separarlo dal tellurio. La prova di queste difficoltà è dimostrata dalla variazione dei risultati che vanno da 125 a 127,66.

Chikaschigè [1]. avendo estratto il Te dallo zolfo rosso del Giappone vi ha determinato il peso atomico precipitando il Br dal suo bromuro Te Br_4 e pesando il bromuro di Ag (Brauner). Arrivò così al peso atomico 127,6

Standenmeyer [2] è partito dall'acido tellurico TeO_3 $3H_2O$ cristallizzato, e per quanto possibile puro; ma è ben difficile eliminare completamente l'acqua madre da un composto simile, di maniera che il peso del Te isolato non è assolutamente rigoroso, egli ottiene però un numero medio di 127,3.

Metzner [3] ha rivolto i suoi tentativi a preparare del Te puro, sacrificando il rendimento, ed utilizzando la dissociazione dell'idrogeno tellurato, che dà un prodotto perfettamente cristallizzato. Il Bi, l' Sb, sono così totalmente eliminati, come dimostrano le esperienze comparative fatte nell'idrogeno con questi metalli

Il Te così purificato è stato trattato allora in due modi: — I. Trasformazione in solfato basico, previa ossidazione completa del Te. La formazione del solfato venne effettuata con un lieve eccesso di H_2SO_4, per diminuire le perdite durante l'evaporazione di quest'ultimo. Inoltre la essiccazione del solfato fu effettuata senza inconvenienti a 440°. Il risultato fu di 127. — II. Riduzione della TeO_2 con CO in presenza dell'Ag. La scelta del CO come riduttore aveva lo scopo di evitare il trascinamento che produce sempre l'H, e di dare una verificazione del peso dell'O pesando la CO_2 formatasi. Questo metodo ha dato il medesimo numero che il precedente 127,9.

Norris, Fay, Edgerly [4] sottoposero ad un complesso di 215

(1) Chikashigè, Chem. News, 75, 175, 1897.
(2) Standenmeyer, Z. f. anorg. Chem., 10, 189, 1895.
(3) Metzner, Comp. Rend., 126, 1716. 1898.
(4) Norris, Fay, Edgerly, The Chemic. News, 82, 201 e 214.

ristallizz. il bromuro di Te e K. Questo venne trasformato in nitrato basico e quindi in TeO_2.

Pellini [1] ha trasformato il Te allo stato di Te $(C_6H_5)^2$ poi $C_6H_5)_2$ Te Br_2 che ha purificato per cristallizzazione.

Da questo composto il Te è stato separato e poi ossidato mediante l'HNO_3, poi pesata la TeO_2 In un secondo metodo la TeO_2 u ridotta mediante l' H in presenza di Ag e di X una materia inerte, l quarzo.

Steiner [2] ha preparato del tellururo di fenile scaldando per 5 ore in tubo chiuso privo di aria del Hg difenile con del Te in olvere fine. Spossa poi con etere per separare il tellururo di Hg, e rettifica il tellururo organico nell'H, sotto pressione riotta in presenza di tellurio in polvere, poi nel vuoto sotto la torritura di Cu. Dall'analisi del prodotto così ottenuto che non presenta alcuna garanzia di purezza, Steiner deduce Te 126,4 — a 126,7.

Gutbier [3] ha utilizzato l'acido tellurico cristallizz. riducenlolo con idrazina in un'atmosfera di H. Egli trovò così 127,34 la iduzione dell'anidride tellurosa con lo stesso processo gli ha fornito 127,55. Infine valutando la perdita di acqua dell'acido tellurico ristallizzato egli ha ottenuto 127,65 ossia una media di 127,51.

Köthner [4] impiega l'analisi spettrale per riconoscere le tracie di impurezze del Te; egli trova che il Te distillato più volte el vuoto non presenta poi le linee caratteristiche del Bi, Cu, Ag, Sb, che incontrano nel Te purificato coi mezzi comuni. Trasforma l Te in nitrato basico, e poi pesa la TeO_2 ottenuta per calcinazione li quel prodotto fino al rosso vivo. Ottiene così il numero 127,63.

Dal breve riassunto che venne riportato dei varii metodi applicati dai varii sperimentatori per arrivare al peso atomico del Te, risulta evidente come sieno laboriose, lunghe e difficili le operazioni che vengono messe in pratica per raggiungere lo scopo.

La determinazione dell'equivalente elettrochimico invece quando sia accuratamente eseguita, ha il grande vantaggio di presentare un numero molto minore di cause di errore, in confronto degli or-

[1] Pellini, Ber. chem. Ges., 34, 3807, 3810, 1901; Gaz. chim. ital., f. XXXII, I, 902.

[2] Steiner, Ber. Chem. Ges., 34, 570 (1901).

[3] Gutbier, Ann. Chem. Pharmas. Leb., 320, 52, 65, 1902.

[4] Liebig's Ann., 319, 1. 58.

dinarii metodi analitici, giacchè con esso per lo più i corpi che si vogliono determinare si possono ottenere *direttamente* e non sotto forma di altre combinazioni. Inoltre questo metodo di determinazione esclude una lunga serie di operazioni chimiche e meccaniche (precipitazioni, filtrazioni, evaporazioni, ecc.) che rendono i risultati delle analisi dipendenti troppo dall'abilità dell'operatore.

Io mi sono proposto di procedere con questo metodo alla determinazione del peso atomico del tellurio.

PARTE SPERIMENTALE.

La scelta e la disposizione del voltametro che doveva servire come valore di confronto richiamarono anzitutto la mia attenzione. La letteratura è molto ricca su questo argomento perchè oltre agli ordinari e più comuni voltametri ad Ag, a Cu, ed a gas tonante furono proposti dei voltamentri a Hg dal Bolton (1) e dal Damnael (2) dei voltametri a bromuro ed ioduro di Ag, un voltametro speciale a volume dal Lehfeldt (3) ed infine dei voltametri a titolazione di Ag, di iodio, e di ferro. Io limitai il mio studio anzitutto ai voltametri di Cu e di Ag. Sui voltametri a Cu si hanno degli studi molto estesi di Förster e Seidel (4) di Vanni (5) di Maiorana (6) di Abel (7) di Oettel (8) Gray (9) di Richards, Collins, ed Heimrod (10). Dai lavori di tutti questi Autori si deduce che le condizioni necessarie per ottenere col voltametro a Cu dei risultati soddisfacenti sono le seguenti: I. La soluzione deve venire acidificata per impedire l'idrolisi — II. L'aria deve essere eliminata con ogni cura per evitare l'ossidazione — III. La temperatura deve essere mantenuta più bassa possibile per diminuire la solubilità del Cu nella soluz. di $CuSO_4$ — IV. La densità di corrente non dev

(1) Bolton, Zeitschr. elektrochem., 2-73.
(2) Damnael. Zeitschr. elektrochem., 4, 154.
(3) Lehfeldt, Phil, Mag., 2, 158, 1902.
(4) Förster e Seidel, Zeitschr. f. anorg. Chem., 14-106, e Zeitschrif. elektrochem. 3, 493.
(5) Vanni, Wied. Ann., 44, 214, 189.
(6) Atti R. Acc. Lincei., 895, I serie. 371.
(7) Abel, Zeitschr. f. anorg. Chem., 26, 414.
(8) Zeitschr., f. phys. Chem., 32, 321.
(9) Oettel, Chem. Zeit., 17, 543 e 577.
(10) Gray, Philos. Magaz., 22, 389, 1886 e il 25, 89, 1888.

stare al di sotto di 2 nè al di sopra di 20 mill. Ampère per cmq. della superficie catodica. Non si può escludere che il comportamento anormale del voltametro a Cu, quando non siano osservate le precauzioni suddette, abbia la stessa causa, come il Hittorf [1] ha trovato per il Cr, nella proprietà cioè di potersi presentare contemporaneamente in diversi gradi di ossidazione.

Il voltametro più importante però perchè su esso si fonda la definizione dell'unità Coulomb, è quello a nitrato di argento.

Numerosi furono gli sperimentatori che si proposero la determinazione dell'equivalente elettrochimico dell'Ag; e a dir il vero, i numeri che ottennero singolarmente, differiscono alquanto fra di loro. Riporto nella seguente tabella le determinazioni più importanti, in ordine cronologico.

Máscart. . . , ...	1884	— 0,0011156
Kohlrausch	1884	— 0,0011183
Lord Reyleigh e Sidyewich	1884	— 0,0011179
Pellat e Potier.	1890	— 0,0011192
Kahle	1898	— 0,0011183
Patterson e Guthe . . .	1898	— 0,0011192
Richard e Héimrod . . .	1902	— 0,0011175
Pellat e Leduc	1903	— 0,0011195
Van Dijk e I. Kunst . .	1903	— 0,0011181

I metodi impiegati dai singoli autori, sono diversi e l'importanza di molti di essi riguarda più specialmente la fisica. Ma fra coloro che più da vicino e più profondamente studiarono le condizioni più opportune, e le cause di errore del voltametro Ag ricorderemo lord Reyleigh e Sidyewich [2] Schuster e Crossley [3] Myers [4], Rodger e Watson [5] Kahle [6] Guthe [7] Richard e

(1) Hittorf, Zeitschr. f. phys. Chem. XXV, 729. e ib. XVX, 481.
(2) Philos. Transac., 175, 458.
(3) Schuster e Crossley, Proc. Roy. Soc., 50, 344, 1892.
(4) Myers, Wiedem. Ann., 55, 288, 1895.
(5) Rodger e Watson, Phil. Trans., 186, 11, 631, 1895.
(6) Kahle, Britan. Assoc. Adv. Sc., 1892 — Wiedem. Annal., 67, 1 (1899).
(7) Patterson e Guthe, Phys. Review (Ithaca) 7, 251, 1888.
(8) Zeitschr. f. phys. Chem., 41, 302 (1902).
(9) Sulc. Zeitschr. f. anorg. Chem., 12, 89, 180 e 24, 305.

Heimrod [8] Sulc [9] Lord Reyleigh e M. Sydyewich impiegarono una capsula di Pt di 10 cm di diametro che contiene una soluzione al 15 % di $AgNO_3$ ed una lamina di Ag avvolta in carta da filtro come anodo, allo scopo di raccogliere la polvere nera che si forma. Dalle loro esperienze ricavarono che i grandi catodi danno risultati più alti che i piccoli, e che le soluzioni calde producono precipitati più pesanti che non le fredde.

Schuster e Crosley dimostrarono che il precipitato ottenuto nel vuoto era un po' più pesante di quello che si ottiene nell'aria, e che questo alla sua volta era più pesante di quello ottenuto in un'atmosfera di ossigeno.

Myers confermò questi risultati. Inoltre le differenze osservate da Rayleigh e Sydyewich impiegando capsule grandi e piccole fu trovato dai suddetti Schuster e Crosley che esse spariscono con anodi di uguale grandezza, per cui sarebbero gli anodi che determinerebbero le reazioni secondarie.

Rodger e Watson osservarono che dopo l'uso continuato dello stesso elettrolita, il precipitato diventa più pesante; Kahle trovò che in seguito a riscaldamento della soluz. $AgNO_3$ con Ag_2O, il precipitato aumenta del 5 ‰. In un'importante memoria posteriore, egli richiama l'attenzione sul fatto che durante l'elettrolisi in soluzioni diluite si forma all'anodo un acido. Patterson e Guthe dedicano principalmente la loro attenzione ai metodi fisici per determinare le unità elettriche. Siccome essi col trattamento dell'elettrolita con Ag_2O ottennero dei valori costanti essi lo impiegarono come voltametro normale, sebbene che Kahle, Watson e Rodger avessero indicato che con esso si ottengono dei valori troppo alti.

Quindi il nodo della questione sta in questo: Sembra cioè che in vicinanza dell'anodo si formi una sostanza che determini deposito troppo forte di Ag.

Richard, Collins ed Heimrod nell'importante lavoro già citato in cui fanno un confronto fra il voltametro a Cu e quello ad Ag arrivano alla conclusione che la quantità di Ag che si deposita nei voltametri suddetti e in quelle condizioni è in media 0,12-0,082 % troppo alto di quello che corrisponda alla teoria. Essi ottennero invece dei risultati soddisfacenti e ne danno la spiegazione e la prova, modificando nel seguente modo il voltametro ad Ag.

L'anodo del voltametro viene introdotto in un piccolo cilindro di porcellana porosa di Pukal analogo a quello che si impiega per la pressione osmotica. Sono dei cilindretti chiusi ad un estremo alti 5 cm. circa, con 2 cm. di diametro e con pareti non più grosse di 1 mm. I cilindretti vengon prima fatti bollire con HNO_3 e quindi lavati bene con H_2O. Uno di questi cilindretti veniva sospeso, mediante due fili di Pt che lo univano ad un anello di vetro, entro al crogiuolo costituente il catodo. Il livello dell'elettrolita nell'interno di essi veniva mantenuto più basso mediante un sifone. Il catodo era costituito di un grosso crogiuolo con becco. Come anodo si impiegava un bastoncino di Ag lungo 5 cm. e dello spessore di 1 cm., saldato ad un filo di Pt, ma non avvolto in carta da filtro. L'elettrolita conteneva il 10 % di $AgNO_3$, ed era preparato di fresco. Il crogiuolo di Pt veniva pulito, disseccato a 160° e quindi, dopo averlo lasciato raffreddare per un paio di ore in un essiccatore in cui si praticava il vuoto, pesato. Appena interrotta la corrente l'elettrolita veniva versato, il deposito lavato due volte con H_2O, un terzo riempimento vi si conservava per 1 ora, e un quarto per una notte. Le acque di lavaggio venivano raccolte e filtrate in crogiuolo di Goock. Al mattino seguente si lavava ancora una volta, si ripeteva il lavaggio per 2 volte con alcool puro, si essiccava in istufa a 160, si conservava in essiccatore per 2 ore nel vuoto, e quindi si pesava. Al peso così trovato si aggiungeva quello dell'Ag eventualmente raccolto nel crogiuolo di Gook.

Da una serie di confronti che gli autori istituiscono fra questo voltametro e gli altri voltametri comunemente impiegati si conclude che i valori che con esso si ottengono sono molto più costanti che non cogli altri metodi. Difatti mentre nella disposizione di Lord Reyleigh e di Rodger e Watson anche delle piccole differenze nella grandezza dell'anodo o del catodo determinano grandi differenze nei risultati, le più svariate modificazioni nel voltametro a cella porosa, non modificano i risultati.

La cella porosa infatti impedisce che la soluzione più concentrata che si forma all'anodo essendo qui il livello mantenuto più basso che all'esterno, si diffonda verso il catodo provocando un deposito maggiore di Ag. E la prova più sicura che intorno all'anodo deve esistere un composto capace di deporre dell'Ag, è la

presenza della « polvere anodica ». Questa consiste in una polve[illegible] nera sottile che ricopre di uno strato più o meno denso l'anod[illegible] Al microscopio appare formata di piccoli cristalli che hanno tutt[illegible] l'aspetto di Ag metallico. Rodger e Watson trovarono che essa dell'Ag puro, Myers impiegando anodi piccoli trovò essere un o[illegible] sido, e Sulc un composto della formula Ag_7NO_{11}.

Da esperienze di Richard ed Heimrod si trovò che per un[illegible] data corrente il peso di questa polvere è proporzionale alla supe[illegible] ficie dell'anodo di Ag. È perciò molto probabile che l'Ag abbia [illegible] tendenza di separarsi anzitutto dall'anodo come ione polimerizza[illegible] (forse Ag_3); la massima parte di questo viene tosto a scompor[illegible] in Ag ioni e Ag_2 metallico, e quest'ultimo costituirebbe la polve[illegible] metallica. Ora nel voltametro a cella porosa le reazioni anodich[illegible] che costituiscono i più importanti fattori perturbatori, vengono eliminate per il fatto che il liquido reso impuro dai prodotti secondari rimane chiuso nella cella.

Rimane ora a vedere se il deposito che si forma è puro, o se contiene delle traccie di soluzione madre. Già Lord Rayleigh e Sydyewich hanno dimostrato che impurezze sia di Cu che di altri metalli (quantunque il Cu possa far divenire la soluzione grigia) non pregiudicano in modo sensibile il deposito di Ag.

Gli autori impiegarono evidentemente del $AgNO_3$ del commercio, e come anodo dell'Ag di moneta avvolto in carta da filtro; la differenza fra un voltametro così costituito, e quello a cella porosa era solo di 0,024 %. I metalli con una tensione di soluzione maggiore di quella dell'Ag, non hanno quindi alcu[illegible] influenza importante sul peso di Ag deposto, anche se forse po[illegible] sono cambiare la struttura del metallo deposto. Al contrario deposito può contenere delle traccie di soluzione madre, come dimostrato per il primo Lord Reyleigh.

Richard e Collins nel cercare di spiegare il mancato accor[illegible] fra l'equivalente elettrochimico dell'Ag e quello del Cu, osser[illegible] rono che il deposito di Ag può contenere circa il 0,01 % di [illegible] stanze estranee.

Ed infatti, dopochè il deposito di Ag venne disseccato a 160° e pesato, venne in seguito riscaldato su una fiamma ad alcool fin[illegible] peso costante. Ebbero cura di riscaldare tutto il crogiuolo in egual

misura e ad una temperatura massima senza che si formi una lega col platino (ciò che talvolta non si potè evitare). Fra il riscaldamento a 160 ed il rosso incipiente ebbero una differenza media di 0,018 %. La quantità di soluzione trattenuta varia colla velocità e forma del precipitato. La quantità è probabilmente contenuta nello spazio intermedio fra il deposito ed il Pt.

Se si tien conto quindi che nelle condizioni in cui si opera negli ordinari voltametri il deposito è sempre troppo forte del 0,10 % in media e che al peso ottenuto bisogna togliere il peso di 0,018 % dovuto all'acqua madre inclusa, si trova che l'equivalente elettrochimico dell' Ag è uguale a 0,0011175.

Io ho creduto opportuno di applicare il voltamentro di Ag nelle condizioni proposte da Richards Collins ed Heimrod e di verificare prima se l'equivalente elettrochimico del Cu così determinato colle necessarie precauzioni corrisponda all'equivalente elettrochimico dell' Ag in tal modo ottenuto nelle proporzioni volute dalla teoria.

L' Ag da me impiegato in tutte le determinazioni era stato purificato col I metodo Stas. L' Ag che si ricavava veniva trasformato in nitrato di Ag con HNO_3 purissimo e quindi dalla soluzione di questo separato l'Ag mediante una debole corrente elettrica, raccogliendo l'Ag cristallizzato sopra un filo di Pt.

L' Ag. elettrolitico infine veniva in parte fuso in bastoncini della lunghezza di 5 cm. e dello spessore di 1 cm. in parte veniva con HNO_3 trasformato in $AgNO_3$ che si sottoponeva quindi a cristallizzazione, ed i cristalli venivano fusi per qualche tempo in capsula di porcellana, per rendere certa la loro completa neutralità. I bastoncini venivano impiegati come anodi; il $AgNO_3$ veniva disciolto di volta in volta in H_2O distill. nella proporzione del 10 %. L'acqua era stata dapprima distillata due volte in un comune alambicco di Sn, rifiutando le prime ed ultime porzioni, quindi una terza volta in presenza di $KMnO_4$.

La disposizioni delle varie parti, i lavaggi, vennero sempre fatti nelle identiche condizioni descritte più sopra dal Richards. Collins ed Heimrod, colla sola differenza che invece di vuotare direttamente la soluzione e le acque di lavaggio capovolgendo i crogiuoli di Pt, le stesse venivano aspirate mediante una pipetta

e quindi raccolte nel crogiuolo di Gook; in questo modo si evita ancor più le eventuali perdite per distacco di minime particel del deposito di Ag.

Inoltre ogni voltametro venne protetto dalla polvere e dall'- zione della luce mediante una cassettina di cartone nero, la qua ricopriva completamente l'anodo ed il crogiuolo, e nella parte su- periore di essa era praticata una finestrella che si poteva apri a volontà per osservare nell'interno e poi prelevare il liquido d cilindretto mediante un piccolo sifone.

Le pesate vennero eseguite in un'ottima bilancia Sartorius braccia corte, della portata di 100 gr. e della sensibilità di $\frac{1}{20}$ di mmg.

Le pesate vennero ridotte al vuoto secondo la formula di Kohlrausch [1] $M = m\left(1 + \frac{\lambda}{S} - \frac{\lambda}{\sigma}\right)$. Per ogni determinazione impie gai due voltametri in serie. Facevo quindi la media delle due quantità di Ag deposte, e quindi introducevo la correzione per l'acqua madre in proporzione del 0,018 % ed infine riducevo la pesata al vuoto.

Il voltametro a rame, aveva la forma proposta dagli stessi autori più volte citati.

La cellula era costituita da un fiasco di 500 cc. di capacit pulito con ogni cura munito di un turacciolo di gomma. Att verso il tappo passavano tre tubi di vetro; uno serviva per int durre l'H o un altro gas inerte e per sostenere il catodo, gli a due per espellere l'H e per sostenere contemporaneamente un an ciascuno. Gli anodi erano di Cu, il catodo di Pt. Il Cu SO_4 im gato era puro e venne trattato per lungo tempo con Cu(OH con Cu metallico per liberarlo dalle ultime traccie di Bi, Ag, ed infine ricristallizzato dall'acqua pura. Il sale così ottenu sciogliev a in acqua nelle proporzioni del 10 % e si acidifica soluzione da elettrolizzare con H_2SO_4 e HNO_3.

Gli anodi erano costituiti da lamina di Cu elettrolitico simo avvolta su se stessa.

[1] Lehrbuch der Praktischen Physik. Leipzig. 1901, pag. 54.

Le soluzioni di $CuSO_4$ vennero prima dell'elettrolisi bollite per eliminare tutto l'O, e quindi raffreddate a 0^0 in un'atmosfera di gas inerte e precisamente l'H, che veniva purificato attraverso ad una soluzione di $K_2Cr_2O_7$ acidificata con H_2SO_4. Le elettrolisi dal principio alla fine vennero protette da un'atmosfera di H, (e la temperatura era mantenuta a 0^0 introducendo il fiasco in un grande vaso da pile ripieno di ghiaccio e sale).

Ad ogni fine di esperienza il catodo veniva tosto immerso in acqua pura, e dopo un radicale lavaggio in essa ed in alcool puro, veniva disseccato a 100 e quindi pesato.

Venne poi introdotta una correzione per la solubilità del Cu, nella soluzione di $CuSO_4$. Si è trovato sperimentalmente che il peso di Cu precipitato è approssimativamente una funzione lineare della superficie dei catodi, o in altre parole, la soluzione del Cu nel $Cu\ SO_4$ è all'incirca proporzionale alla superficie di Cu esposta. Impiegando due catodi di grandezza diversa noi possiamo dalla differenza di peso del Cu deposto nelle lamine, calcolare la quantità di Cu che si depositerebbe sopra una superficie = O. Difatti se indichiamo con

A = peso di Cu deposto sulla lamina più grande
A' = peso di Cu deposto sulla lamina più piccola
s = superficie della lamina più grande
s' = superficie della lamina più piccola
q = la quantità di Cu che si deposita sopra un punto
a = un coefficiente di proporzionalità
avremo:

$$1) \quad q - as = A$$
$$2) \quad q - as' = A'$$

e moltiplicando la 1) per s' e la 2) per s, e sottraendo

$$3) \quad q\,(s' - s) = As' - A's \qquad \text{da cui}$$

$$4) \quad q = \frac{As' - A's}{s' - s} = \frac{A's - As'}{s - s'}$$

formula che ci darà il *valore del Cu corretto.*

La determinazione della superficie dei crogiuoli dei voltametri ad Ag venne fatta colla seguente formula:

$$S = \pi (r + r_1) a + \pi r_1^2$$

ossia semplificando

$$S = \pi (a (r + r_1) + r_1^2)$$

in cui a = altezza del crogiuolo, r = il raggio alla parte superiore, r^1 = il raggio al fondo dello stesso.

Nelle varie esperienze furono sempre impiegati due voltametri ad Ag in serie, ed in questo caso anche due voltametri a Cu. Tutti gli apparecchi erano convenientemente isolati dal tavolo di lavoro (di marmo) ed i fili che partivano dai serrafili del quadro di distribuzione, e che riunivano fra loro i vari voltametri, erano tutti sospesi nell'aria, e mai in contatto col tavolo.

Superficie delle lamine Pt nei voltametri a Cu . . . . . { N 1 = cm² 39,70 / N 2 = cm² 9,35

Intensità totale di corrente = 0,12 Amp.

Densità di corrente nei due voltametri ad Ag. . . . . { N 1 = 0,284 A per 100 cm² / N 2 = 0,251 A per 100 cm²

Densità di corrente nei due voltametri a Cu . . . . . { N 1 = 0,302 A per 100 cm² / N 2 = 1,250 A per 100 cm²

Numero	Durata in ore	Peso del Cu sulla lamina >	Peso del Cu sulla lamina <	Ag nel I Volt	Ag nel II Volt	Cu corretto	Ag media corretto nel vuoto e per l'acqua madre	Peso atomico del Cu — Ag = 107,93
1	1,35′	0,21765	0,21795	0,73945	0,7396	0,21805	0,73937	31,83 × 2 = 63,66
2	2,5′	0,27015	0,27120	0,9207	0,9209	0,27153	0,92062	31,82 × 2 = 63,65
3	1,25′	0,18976	0,18995	0,6459	0,6457	0,19001	0,64571	31,76 × 2 = 63,52
4	2,55′	0,39545	0,39575	1,34549	1,34615	0,39585	1,34578	31,75 × 2 = 63,50
								Media = 63,58

Si vede dunque che il p. a. del Cu così dedotto si avvicina assai a quello che fu determinato analiticamente e che fu trovato = 63,60.

Il Te da me impiegato era stato fornito da Kahlbaum come tellurio puro. Sottoposto all'analisi per riconoscere la sua purezza, si trovò così costituito: Te = 99,33 %, Se = 0,17 %. Altre impurezze e perdite = 0,50 %.

Venne quindi sottoposto a purificazione nel modo indicato dal Kötner [1]. Venne fuso a piccole proporzioni con 4-5 volte il suo peso di KCN purissimo, in palloni a lungo collo, di vetro di Jena, in presenza di un'atmosfera di H. La massa fusa dopo raffreddamento venne ripresa con H_2O, e dalla soluzione si precipitò il Te con una corrente di aria purificata. Il precipitato di Te venne raccolto su filtro di amianto e lavato con acqua. Il Te così ottenuto venne disciolto in HNO_3 (d. 1,25) e il nitrato basico che si ricava, venne calcinato con precauzione sino a fusione completa. La TeO_2 così ottenuta venne disciolta in HCl puro, diluita la soluzione con H_2O e quindi precipitato nuovamente il Te con una corrente di SO_2, ottenuta per azione dell'H_2SO_4 puro su Cu elettrolitico e lavata attraverso all'acqua distillata. La precipitazione venne fatta a caldo, e quando il liquido si separava limpido alla parte superiore, si lasciava raffreddare sempre in corrente di SO_2: quindi si chiudeva il recipiente e si lasciava in riposo per 24 ore. Il precipitato di Te veniva quindi raccolto su filtro di amianto, lavato con soluz. di SO_2 fino ad eliminaz. di Cl, quindi asciugato in istufa a 80-85°. Si fondeva quindi il Te in un'atmosfera di H, e il prodotto fuso veniva sottoposto per tre volte a distillazione nel vuoto. Tanto i palloni, che i tubi impiegati, erano stati diligentemente puliti per lungo contatto con acqua regia a caldo, lavati con HNO_3, acqua, alcool ed etere e quindi asciugati con cura.

L'amianto impiegato era stato purificato per lunga digestione a caldo con acqua regia, quindi lavato bene fino ad eliminazione di Cl, ed infine riscaldato per lungo tempo al rosso in capsula di Pt. La distillazione nei tubi di vetro ottimo di Jena si faceva in-

[1] Loc. cit.

troducendo dapprima il Te in polvere per mezzo di un imbuto a lungo collo, e quindi a distanza opportuna l'un dall'altro si introducevano alcuni batuffoli di amianto. Il tubo veniva collocato su un fornello a combustione, si chiudeva con un tappo attraversato da un tubo di vetro con rubinetto, che con l'intermediario di un tubo a $CaCl_2$ veniva messo in comunicazione con un'ottima pompa a Hg. Quando si era raggiunto il vuoto a 10,8 mm. si incominciava a riscaldare la parte del tubo in cui si trovava il Te, e quando lo spazio si riempiva di vapori gialli, si ricopriva il tubo e si spingeva il riscaldamento. Il Te veniva quindi a deporsi nello spazio freddo compreso fra il primo ed il secondo batuffolo di amianto. Completata la distillazione della prima parte, si passò a riscaldare la seconda e si faceva passare il Te nello spazio fra il secondo ed il terzo batuffolo e così di seguito. In questo modo il Te si raccoglie in aghi cristallini e splendenti della lunghezza anche di 2 cm., dai quali coll'aumentare del distillato si separa in goccioline che si raccolgono alla parte inferiore del tubo; le impurezze che può contenere il Te rimangono nelle prime parti del tubo sotto forma di un deposito appannato.

Il Te si presenta invece con una lucentezza ed uno splendore metallico di colore simile a quello dell'Ag e di struttura nettamente cristallina. Col Te così ottenuto furono compiute le mie esperienze.

Forme di combinazione del Te (1).

Le forme di combinazione che può dare il Te sono le seguenti: TeX_2 e TeX_4. Il Berzelius ritenne che possa esistere anche un esaioduro TeI_6 ed i signori Guthier e Wagenknecht (2) ammettono che la formula dell'acido tellurico sia $Te(OH)_6$. In seguito al lavoro classico di Hittorf (3) sul comportamento elettromotore del Cr, e di Marino (4) su quello del vanadio, io credetti opportuno e necessario di ricercare prima con quale grado di combinazione

(1) Una nota preliminare su questo argomento fu già pubblicata nei Rendiconti della Società Chimica di Roma nella seduta del 24 luglio 1904.

(2) Guthier e Wagenknecht, Zeitschr. f. anorg. Chem., vol. 40, pag. 260 (1904).

(3) Hittorf, Zeitschr. f. phys. Ch., XXV, 729 e l. c.

(4) Marino, Zeitschr. f. anorg. Ch., 39, 152 e Gazz chim. ital., XXXIV, 230.

il Te passi in soluzione nei diversi elettroliti, sotto l'influenza di una corrente esterna.

Il Te non viene attaccato dagli HCl, HBr, HI, HF, H_3PO_4, ossalico, formico, acetico tartrico, qualunque sia la loro concentrazione e temperatura. Solo l' H_2SO_4 lo attacca a caldo con formazione di acido telluroso e SO_2 e l'HNO_3 lo attacca energicamente anche a freddo, formando essenzialmente TeO_2 e nitrato basico. Nelle soluzioni dei XCl, XBr, ioduri, solfati, acetati, ossalati, dei metalli alcalini, il Te rimane perfettamente indifferente.

Se però il Te si fa agire come anodo di una corrente che attraversa la soluzione di questi elettroliti in cui alla temperatura ordinaria esso si manifesta indifferente, forma con l'anione una combinazione corrispondente ad un grado di ossidazione diverso, secondo l'elettrolita che si impiega. Allo scopo di stabilire quantitativamente il grado di ossidazione che si originava nella cellula elettrolitica, impiegai presso a poco la stessa disposizione data da Hittorf per il cromo.

Mentre l'Hittorf ricorse a due tubi contenenti l'uno l'anodo l'altro il catodo, uniti a smeriglio mediante un tubo ad U, io impiegai invece più semplicemente un tubo a V in una branca del quale introducevo l'anodo costituito da un bastoncino di Te legato solidamente ad un grosso filo di Pt, e nell'altra branca il catodo costituito da una lamina di Pt, e riempivo il tubo coll'elettrolita da esaminare.

Inserivo poi la cellula nel circuito di 4 accumulatori insieme ad un reostato ed a due voltametri ad Ag. Quando la corrente era passata per un tempo sufficiente, determinavo la perdita di peso dell'anodo, mentre dall'altra parte pesava la quantità di Ag deposto. Fatta eccezione per alcuni elettroliti, la cellula elettrolitica dopo qualche tempo si polarizzava in modo che la intensità di corrente andava spesso diminuendo sensibilmente fino a mantenersi costante ad un valore assai basso.

Qualche volta, come nel caso dell' H_2SO_4 il Te diventava completamente inattivo e l'anodo aumentava di peso. La polarizzazione e l'inattività in questo caso come potei verificare, consistono nella formazione di un ossido di Te molto basso (probabilmente TeO) dovuto allo sviluppo di O all'anodo e non ha niente

a che vedere con lo stato speciale inattivo osservato da Hittorf per il bromo. Il fenomeno avrebbe invece, entro certi limiti, qualche analogia col fatto noto dell'Al che impiegato come elettrodo in un voltametro, lascia passare la corrente alternata solo quando funzioni da catodo, mentre se la lamina di Al si fa funzionare da anodo, non lascia passare la corrente.

Io ho potuto infatti, mediante trattamento con HCl bollente, asportare completamente questo strato di color nero opaco, e riottenere la superficie lucente ed attiva del Te metallico. Nei casi in cui si aveva formazione di ossido, per poter stabilire la perdita di peso all'anodo corrispondentemente alla quantità di Ag deposto pesavo una prima volta l'anodo appena terminata l'elettrolisi ed una seconda dopo trattamento con HCl bollente, successivo lavaggio ed essiccamento, ritenendo quest'ultimo come il vero valore della perdita di peso. Quantunque questo modo di determinazione possa sembrare poco esatto, la coincidenza tra i valori trovati e quelli calcolati è troppo evidente perchè possa esser casuale.

Elettrolita	Durata in ore	Media Ag deposto	Variazione di peso dell'anodo I pesata	Variazione di peso dell'anodo dopo trattamento con HCl II pesata (1)	Calcolato (Te = 127,6)		OSSERVAZIONI
					Te 1/4	Te 1/6	
H_2SO_4 $\frac{N}{10}$	6	0,3485	+ 0,011	— 0,1100	— 0,1031	—	Con HCl e KCl si ebbe in fondo al tubo un deposito di una sost. bianca cristallina, probabilmente TeO_2. — Con K_2SO_4 si ebbe un forte sviluppo gassoso al catodo. — KCN si osservò in fondo al tubo la soluz. colorarsi in rosso porpora e separarsi una polvere nera. Secondo Guthier e Resenschek che osservarono lo stesso fenomeno elettrolizzando l'acido telluroso in presenza di KCN con elettrodi di Pt, la coloraz. rossa sarebbe dovuta ad una modificaz. colloidale del Te. I sigg. Paternò e Pannain, osservarono lo stesso fatto elettrolizzando semplic. una soluz. di KCN.
HCl N	5 3/4	1,0110	— 0,2014	—	—	— 0,1993	
KCl 10 %	23	0,6011	— 0,0519	— 0,1231	—	— 0,1184	
K_2SO_4 10 %	6 1/2	0,4495	+ 0,006	— 0,1382	— 0,1327	—	
KNO_3 10 %	6 1/2	0,8396	— 0,0106	— 0,1609	—	— 0,1654	
NaOH 6 %	5	1,3630	— 0,4075	—	— 0,4028	—	
HCl (10 cc.) + pirof. di Na 10 %	22	0,2616	— 0,0500	—	—	— 0,0515	
H_2SO_4 (10 cc.) + » » »	22	0,1026	— 0,0247	— 0,0305	— 0,0303	—	
NaOH (6 %) + » » »	6 1/4	0,5248	— 0,1405	- 0,1468	— 0,1550	—	
KCN 5 %	3 1/2	0,4915	— 0,1213	— 0,1405	— 0,1452	—	
HF 10 %	7	1,4835	— 0,4328	—	— 0,4293	—	
HF + pirof. di Na 10 % a 60°	5	0,8763	— 0,2598	—	— 0,2591	—	
H_2SO_4 + » » » »	4 1/2	0,6986	— 0,0047	— 0,1987	— 0,1987	—	

(1) In questa colonna la linea in bianco sta ad indicare che in quel caso l'anodo in seguito a trattamento con HCl non ha subito perdita alcuna.

Da questa tabella si deduce che per azione della corrente elettrica il Te non passa mai in soluzione come ione bivalente ma quasi sempre come ione tetravalente, e qualche volta anche come ione esavalente, ciò che dai rapporti voltametrici si è potuto stabilire in soluzione di HCl, KCl e KNO_3.

La forma più stabile di combinazione che dà quindi il Te è la seguente TeX_4.

Determinazione del Te, per elettrolisi.

La determinazione del Te per via elettrolitica presenta delle difficoltà inquantochè riesce difficile il poter ottenere un deposito compatto ed aderente in modo da permetterne il lavaggio senza perdita alcuna. Pellini per il primo in una nota apparsa al principio di quest'anno nella Gazzetta chimica (1) propone un metodo che permette la deposizione di circa 16-17 centg. di Te. Egli discioglie la TeO_2 in HCl e aggiunge soluzione di bitartrato NH_4 elettrolizzando alla temperatura di 55°-65°.

Il metodo però per la quantità troppo esigua di Te che si poteva deporre per restare nel campo di una determinazione quantitativa, non era troppo adatto per lo scopo che io mi ero prefisso, è per questo che io mi sono studiato di ricercare un altro metodo che mi permettesse un affidamento più certo nel risultato finale non solo, ma anche e specialmente la possibilità, di poter determinare una quantità di tellurio maggiore. Frutto delle mie esperienze fu un metodo che venne già pubblicato nei rendiconti della R. Accad. dei Lincei (2) in cui io propongo di operare in presenza H_2SO_4 e pirofosfato di Na; alla temp. di 60°, in queste condizioni sono arrivato a deporre circa 40 centigr. di Te in 17 ore ottenendo dei risultati soddisfacenti.

In seguito a questa mia prima nota il Pellini si affrettava a pubblicare nel settembre scorso la seconda nota alla quale io ho accennato in principio di questo lavoro (V. nota pag. 1). In essa il Pellini introduce delle opportune modificazioni al suo metodo primitivo impiegando esso pure l'H_2SO_4 e conservando il bitartrato NH_4, e adotta la disposizione di Gook e Medway (3) del catodo

(1) Gazz. chim. ital., XXXIV. I, fasc. II pag. 128.
(2) Gallo, Atti R. Accad. Lincei, vol. XIII, I Sem. Serie V. Fasc. 12°.
(3) Gook e Medway, Zeitschr. f. anorg. Ch., 35, 414.

rotante costituito da un bicchiere cilindrico di Pt. a superficie matta, mosso da un motorino ad aria calda. Elettrolizza alla temperatura di 60°, con una densità di corrente di $ND_{00} = 0,12 - 0,09$ A; il catodo ruota con una velocità di 800-900 giri al minuto. Esclusa la presenza di Te nella soluzione, interrompe rapidamente (!) l'elettrolisi, e lava il deposito con acqua bollita e raffreddata in corrente di CO_2, con cui però non si può evitare che spesso un po' di Te passi in soluzione con colorazione bruno-violacea, probabilmente sotto forma colloidale. Riporta quindi le tre seguenti determinazioni:

Numero	Tellurio		Differenza	Temper.	Densità corrente per 100 cm²	Durata in ore
	pesato	trovato				
1	0,7127	0,2120	— 0 0007	60	0,11-0,093 A.	8
2	1,1256	1,1247	— 0,0009	»	0,12-0,095	12 ½
3	0,6011	0,6001	— 0,001	»	0,11-0,097	7

Ancora prima di questa nota io avevo osservato che se il metodo da me proposto si poteva applicare con successo per la determinazione quantitativa del Te quando si impieghi come in quel caso un anodo di Pt, il metodo diveniva di difficile anzi di impossibile applicazione coll'impiego di un anodo di Te. Abbiamo veduto infatti nella determinazione della forma di combinazione del Te nei diversi elettroliti, che impiegando l'H_2SO_4, solo, o in presenza di pirofosfato di Na, l'anodo di Te si ricopre ben presto di uno strato inattivo che interrompe in breve volger di tempo, la corrente.

Era necessario quindi mettersi in condizioni diverse. Dall'esame della tabella riportata a pag. 266 si deduce che l'anodo di Te non viene ossidato e che quindi la cellula non veniva polarizzata e la corrente si manteneva costante quando vennero impiegati come elettroliti l'HCl, la NaOH, e l'HF.

Ma mentre coll'impiego dell'HCl e della NaOH, non è possibile di ottenere un deposito di Te aderente perchè dopo qualche

tempo esso viene a galleggiare alla superficie allo stato floccoso, coll'impiego invece dell'HFl, il deposito di Te è fortunatamente di un'aderenza e di una compattezza tale da non lasciare nulla a desiderare, e la quantità che se ne può deporre è senza confronto maggiore.

L'operazione, a differenza, dei metodi proposti finora, si fa semplicemente alla temperatura ordinaria, essendo in questo modo evitata completamente la sorveglianza continua che si rendeva necessaria nei metodi suddetti per mantenere la temperatura costante a 60° e per sostituire continuamente l'acqua che man mano evapora. Così l'operazione può continuare spontaneamente anche durante la notte.

Io operavo nel modo seguente:

Una quantità pesata di TeO_2 pura, veniva disciolta in poco HF nella capsula di Classen a superficie matta, quindi si diluiva con H_2O dist. e si elettrolizzava alla temperatura ordinaria con una densità di corrente $HD_{100} = 0{,}06$-$0{,}05$ A e con una differenza di potenz. elettrodi 2-2,2 Volt. Quando mediante la nota reazione con $SnCl_2$ operata sopra 1 o 2 cm^3 del liquido, si può escludere la presenza del Te nella soluzione, si interrompe la corrente, si lava il deposito con H_2O bollita e raffreddata in corrente di CO_2 quindi con alcool, si essicca in istufa per 10 minuti, e quindi dopo aver conservato la capsula per almeno 2 ore in essiccatore in cui si pratica il vuoto, si pesa. In queste condizioni non si osserva formarsi nelle acque di lavaggio, alcuna colorazione bruno violacea.

Numero	TeO_2 pesata	Tellurio (= 127,6)		Differenza in gr.	Densità di corrente per 100 cm²	Durata in ore	Aspetto del deposito
		Calcolato gr.	Trovato gr.				
1	0,4624	0,3697	0,3694	— 0,0003	0,06 0,05 A.	9	Grigio-nero opaco
2	0,7429	0,5940	0,5938	— 0,0002	»	15	» »
3	0,7995	0,6393	0,6390	— 0,0003	»	16	» »
4	0,9610	0,7671	0,7664	— 0,0007	»	19 1/4	» »
5	1,0043	0,8029	0,8025	— 0,0004	»	20 1/2	» »
6	1,9891	1,5903	1,5890	— 0,0013	»	40	» »

Equivalente elettrochimico del Te.

Si capisce però come ancora nessuno dei tre metodi precedentemente esposti, possa ritenersi adatto per la determinazione dell'equivalente elettrochimico, in quanto che la presenza dei diversi elettroliti necessari per ottenere il Te ben aderente, implicano una causa d'errore, nella suddetta determinazione, poichè insieme al Te si separa contemporaneamente al catodo, il catione dell'elettrolita.

Certo il metodo all'HF è preferibile, perchè il più semplice e tanto più perchè il tellurio che funziona come anodo in soluzioni di HF non si ossida affatto, ma conserva la sua superficie brillante e metallica, fino a soluzione completa.

Rimaneva da eliminare però l'ultima difficoltà la presenza dell'HF. Varie furono le modificazioni che ho dovuto studiare; sono ricorso anche al calcolo in base alla formula di Helmobtz della f. el. minima necessaria per l'elettrolisi di un sale di Te, e non sufficiente per quella dell'HF; ma troppi fattori concorrono a rendere variabile sperimentalmente tale quantità. Mi sono infine deciso alla preparazione del TeF_4.

Il TeF_4 comunque preparato sia col metodo di Berzelius per sublimazione del residuo della soluzione di TeO_2 in HF, sia con quello di Metzner per raffreddamento a — 70 dello stesso residuo, o con quello di Moissan per azione del F sul Tel. si presenta sempre sotto forma di una massa trasparente enormemente deliquescente che con l'acqua si decompone in ossifluoruro ed HFl formando un liquido lattiginoso, che diventa limpido per aggiunta di qualche goccia di HFl

In seguito alle varie prove eseguite io ho preferito di procedere nel seguente modo alla preparazione dell'elettrolita. Una certa quantità di TeO_2 pura veniva disciolta in capsula di Pt in HF, la soluzione veniva quindi evaporata ripetutamente a secco a b. m. ripetendo ogni volta con acqua, allo scopo di eliminare l'eccesso di HF. Infine si riprendeva con un certo volume di acqua, e con HFl a goccia a goccia, riscaldando ed agitando ogni volta fino a soluzione completa. Si versava quindi la soluzione nella capsula di Classen, e si sottoponeva per 8-10 ore all'elettrolisi con anodo

di tellurio. Il deposito che si aveva la prima volta era sempre un po' troppo basso e la differenza deve evidentemente ricercarsi nella presenza di un po' di HFl che separa al catodo contemporaneamente al Te anche dell'H. La soluzione che rimaneva, dopo essere stata sottoposta per una volta all'elettrolisi, era la soluzione che per 4 volte successive venne impiegata nel voltametro a tellurio per la determinazione dell'equivalente elettrochimico. È importante notare come per elettrolisi del TeF_4 ed a freddo, anche escludendo la presenza dell'HFl il deposito di Te fosse aderente e compatto, lucente e con leggere striature, molto simile al Te ottenuto per distillazione nel vuoto.

Istituii in questo modo 3 serie di determinazioni sottoponendo in ciascuna serie lo stesso elettrolita a 4 determinazioni successive e sciogliendo nelle singole soluzioni una quantità diversa di TeO_2. L'anodo di Te venne preparato fondendo nel vuoto entro a navicella di porcellana il Te in polvere; il bastoncino così ottenuto veniva legato solidamente con un filo di Pt ad un altro grosso filo pure di Pt, che veniva a sua volta sospeso, ad un occhiello di Pt saldato all'estremità di un tubo di vetro e comunicante coll'interno del tubo. Il tubo veniva riempito di Hg, e in questo modo si determinava il contatto col filo adduttore della corrente. Come catodo venne sempre impiegata la capsula di Pt di Classen a superficie matta, la cui superficie ad 1 cm. dall'orlo era di cm^2 142,8. Il lavaggio del precipitato venne fatto come al solito, e le pesate vennero ridotte al vuoto colla solita formula.

Allo scopo di ottenere la massima aderenza impiegavo ordinariamente una densità debole di corrente, in media 0,04 A. per 100 cm^2.

Ogni determinazione richiedeva due giorni. L'uno per il deposito, l'altro per lavaggi, essiccazione, conservazione nel vuoto e pesate.

Ogni volta venne determinato oltre che l'aumento di peso al catodo, anche la perdita di peso all'anodo.

Assai raramente però le due pesate coincidevano: e ciò è prevedibile quando si pensi alle reazioni secondarie che hanno luogo all'anodo anche nei voltametri ad Ag ed a Cu. È naturale quindi, che come nel caso del Cu e dell'Ag, non si tien conto della per-

fetta concordanza dei due pesi, ma solo della quantità deposta al catodo, si dovesse fare altrettanto per il voltametro a tellurio.

Come si disse in principio tutti gli apparecchi erano diligentemente isolati dal tavolo di lavoro, e i due voltametri ad Ag e quello a Te erano riuniti in serie mediante fili aerei dal serrafilo di partenza a quello d'arrivo della corrente dal quadro distributore dell'elettricità. La corrente era fornita da accumulatori.

Nella prima serie di determinazioni vennero disciolti circa 4 gr. di TeO_2, nella seconda 8, nella terza 6. Naturalmente il tenore in TeF_4 rimaneva entro certi limiti costante nelle soluzioni in seguito a ciascuna elettrolisi, in quanto che l'anodo forniva quasi esattamente la stessa quantità di Te che veniva corrispondentemente deposta al catodo.

Nella seguente tabella riporto i risultati delle 3 serie di determinazioni.

Serie	Numero	Durata in ore	Argento nel I Voltametro	Argento nel II Voltametro	Te deposto	Media dell'Ag corretto nel vuoto e per l'acqua madre	Te corretto nel vuoto	Equivalente chimico del Te calcolato rispetto all'Ag = 107,93	Peso atomico del Te	Media
I Serie	1	8 1/2	0,7414	0,74115	0,2184	0,74117	0,218412	31,806	127,22	127,38
	2	8 3/4	1,03825	1,03820	0,3045	1,03801	0,304514	31,663	126,65	
	3	8	0,91725	0,91720	0,27255	0,91704	0,27256	32,077	128,30	
	4	9	1,0412	1,0417	0,3071	1,041101	0,307117	31,839	127,35	
II Serie	1	9 1/4	1,09095	1,0908	0,32195	1,09064	0,321952	31,857	127,42	127,62
	2	10	1 1630	1,1635	0,3458	1,16302	0,34582	32,04	128,16	
	3	9 1/4	0,96915	0,96885	0,28645	0,968903	0,28646	31,91	127,64	
	4	14	1,51925	1,5188	0,44765	1,518712	0,44767	31,82	127,28	
III Serie	1	9 1/2	0,90655	0,90695	0,26835	0,906561	0,26836	31,94	127,76	127,84
	2	9 3/4	0,9958	0,99565	0,29585	0,995511	0'29586	32,07	128,28	
	3	8 1/2	0,8661	0.8662	0,25655	0,86596	0,25656	31,97	127,90	
	4	9 1/4	1,1132	1,1129	0,3283	1,11282	0,328318	31,86	127,44	
								Media	127,61	

OSSERVAZIONI.

Dall'esame della tabella riportata risulta subito evidente che i valori del peso atomico (che diremo elettrochimico) che si possono dedurre mediante la determinazione dell'equivalente elettrochimico, dimostrano una concordanza davvero soddisfacente. Se si tien conto delle difficoltà che presentano i comuni metodi analitici, e se si passano solo in rivista i valori ottenuti con questi metodi dai diversi autori, si vede subito come queste difficoltà esercitino la loro influenza in modo così sensibile da determinare una grande discordanza fra i valori del peso atomico del Te ottenuti dai diversi autori non solo, ma anche in generale fra quelli ottenuti dallo stesso autore e collo stesso metodo. Quando invece colla determinazione dell'equivalente elettrochimico noi possiamo metterci in condizioni tali da poter escludere con certezza qualunque causa di errore, ciò che può richiedere come in questo caso un lungo e laborioso periodo di preparazione e di prove, io credo che il metodo della determinazione del peso atomico fondato sulla legge di Faraday possa venire utilmente applicato; e io mi auguro che qualche altro si metta nella via di queste determinazioni.

Per quanto riguarda il peso atomico del tellurio ottenuto con questo metodo esso concorda ancora una volta in modo sorprendente colle ultime e più attendibili determinazioni che fissano il suo peso = a 127,6 Per cui una nuova prova è venuta a confermare la sua esattezza e ad avvalorare d'altra parte la grave obbiezione che con tale elemento viene fatta alla classificazione del Mendeleieff. Ora io non voglio entrare in merito alla questione: essa è così nota, ed è tuttodì così discussa, che i miei ragionamenti non farebbero che riprodurre argomenti già largamente e ripetutamente trattati nel campo scientifico; io mi accontento di aver con queste esperienze portato un debole contributo alla attendibilità che merita il numero 127,6 come vero peso atomico del Te, e di esprimere al Prof. Piccini la speranza che metodi diversi e fra loro indipendenti finiscano per darci una tabella di pesi atomici tale, che i diversi valori abbiano tutti presso a poco lo stesso grado elevato di probabilità.

Roma, Laboratorio di chimica applicata della R. Scuola Ingegneri, novembre 1904

BIBLIOGRAFIA.

1) A. Helfenstein — Zeitschr. f. anorg. Chem., 23, 255.

2) Riban — Traité d'analyse chimique par l'electrolyse. Paris, 1899.

3) Ostwald — Grundliniem der morganischen chemie. Leipzig, II Aufl., 1904.

4) Ostwald — Grundris der Allgemeinen chemie.

5) Moissan — Traité de chemie minerale.

6) Matteucci — Annal de Chemie e physique, T. 58, II Serie, 1835.

7) Renault — Annal de Chemie e physique, T. XI, IV Serie, 1867.

8) Lord Reileigh e Sydiewich — Philos. Trans., 175-458, 1884.

9) Kohlrausch — Wiedem. Ann., 55, 288, 1895 — Lehrbuch der praktis. Phys., Leipz., 1901.

10) Hauer — I. praktisc. chem., 79, 98, 1898.

11) Wills — Ann. Chem. Pharm. Lieb., 202, 242, 1890.

12) Clarke — A Recalculation of the atomic weights, 1897 — Constant ef nature, Part. V, Washington, 1882-83.

13) Ladenburg — Berich. chemis. Gesellsc., 35, 2275.

14) Brauner — Berich. chemis. Gesellsc., 16, 3054, 1883.

15) Brauner — Journ. chem. soc., t. 382, 1889.

16) Brauner — Journ. chem. soc., 67, 549, 1895.

17) Chikashigè — Chem. News, 75, 175, 1897.

18) Staudenmeyer — Zeit. f. anorg. chem., 10, 189, 1895.

19) Metzner — Compt. Rend., 126, 1716, 1898.

20) Pellini — Ber. chem. Gesellsch., 34, 3807 e Gazz. chim. ital., T. XXXII, P. I, 1902 — Gazz. chim. ital., XXXIV, P. I, 128.

21) Steiner — Beric. chemis. Gesellsch., 34, 570.

22) Gutbier — Ann. chem. Pharmac. Lieb. 320, 52, 65, 1902.

23) Norris, Fay-Edgerly — The chemic. News, 82, 201 e 214.

24) Köthner — Liebig's Ann., 319, 1, 58.

25) Bolton — Zeitschr. elektroch., 2, 73.

26) Damnael — Zeitschr. elektr., 4, 154.

27) Lehfeldt - Phil. Magaz., 3, 158, 1902.

28) Förster e Seidel — Zeitschr. f. anorg. Chem., 14, 106 e Zeitschr. Elektr., 3, 493.
29) Vanni — Wied. Ann., 44, 214.
30) Majorana — Atti R. Accad. Lincei, 1895, 3ª Serie, 371.
31) Abel — Zeitschr. f. anorg. Chem., 26, 414.
32) Richard-Collins Heimrod — Zeitschr. f. phys. Chem., 32, 321.
33) Gray — Phylos. Magaz, 22, 389, 1886 e id. 25, 79, 1888.
34) Oettel — Chem. Zeit., 17, 543, 577.
35) Hittorf — Zeitschr. f. phys. Chem., XXV, 729 e id. XXX, 481.
36) Sulc — Zeitschr. f. anorg. Chem., 12, 89 e 24, 305.
37) Schuster e Crosley — Proc. Royal Society, 50, 344, 1892.
38) Myers — Wied. Ann., 55, 288, 1895.
39) Rodger e Watson — Philos. Transac., 186, 11, 631, 1895.
40) Kahle — Britan. Assoc. Adv. Sc., 1892 e Wiedem. An., 1, 1899.
41) Patterson e Guthe — Phys. Rewiew (Ithaca), 7, 251, 1888.
42) Richard e Heimrod — Zeitschr. f. phys. Chem., 41, 302, 1902.
43) Guthier e Wagenknecht — Zeitschr. f. anorg. Chem., vol. pag. 260.
44) Marino — Zeitschr. f. anorg. Chem., 39, 152 e Gazz. chim. XXXIV, 230.
45) Gooke Medway — Zeitschr. f. anorg. Chem., 35, 414.
46) Moissan — Ann. Chem. Pharmac., 24, 239, 1891.
47) Molinari — Trattato di chimica inorganica, 1905.
48) Cossa — Nozioni fondamentali di elettrochimica, Hoepli, 1.
49) Gore — Nature, 25, 473.
50) Carrara — Elettrochimica — Enciclop chim. del Guareschi, vol. I, pag. 431.
51) Leduc — Compt. Rend., 135, 237, 40.
52) Farup — Zeitschr. f. elektr., 8, 569, 1871.
53) Bose — Chem. Zeit., 26, 47 e 66.
54) Gannon — Proc. Roy. Societ., 55, 66, 1894.
55) Piccini — Pesi atomici — Enciclop. chim. del Guareschi, vol. I, pag. 303.
56) Leblanc — Elektrochemie, Göttingen, 1900.
57) Ahrens — Handbuch der Elektrochemie, Stuttgart, 1903.

Intorno all'elettrolisi di soluzioni di solfato di rame.

Nota di F. FOERSTER e di G. COFFETTI.

(*Giunta il 7 dicembre 1904*).

Attraverso ad un catodo di platino, immerso in una soluzione normale di rame, vi è tosto passaggio di corrente, se il potenziale di questo è più negativo di circa 0,1 Volt del potenziale proprio del rame verso la soluzione. Questo fenomeno è stato osservato prima da E. Bose [1], e recentemente lo studio fu continuato più da vicino da M. E. Heiberg [2], però si è sempre operato in modo che la corrente incominciava a passare ad un potenziale catodico fisso.

M. E. Heiberg crede che ciò avvenga in prossimità della scarica del $Cu^{\cdot}$, mentre E. Abel [3] ritiene verosimile a questo basso potenziale la formazione di $Cu^{\cdot}$ secondo il processo $Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot}$.

Infatti quanto è noto intorno alle elettrolisi di soluzioni di solfato di rame sta per l'ultima opinione. Dalle esperienze di F. Foerster e O. Seidel [4] verrebbe spiegato e da quelle di Th. Richards, Collins e Heimrod [5] confermato, che nell'elettrolisi di soluzioni di solfato di rame accanto al molto conosciuto processo

$$(1) \qquad Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cu$$

avviene al catodo il processo secondario

$$(2) \qquad Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot}$$

Ma questo ha luogo lentamente fino a che nella soluzione al catodo si ha l'equilibrio $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$. Questo equilibrio viene spostato dall'aumento di temperatura a favore del solfato rameoso, la formazione del quale è per di più favorita da due processi, che diminuiscono nella soluzione del solfato la con-

(1) Zeitschr. f. Elektr., 5, 163.
(2) Zeitschr. f. Elektr., 9, 137.
(3) Zeitschr. f. Elektr., 9, 268.
(4) Zeitschr. f. anorg. Chemie. 14, 119.
(5) Zeitschr. f. physik. Chemie, 32, 321.

centrazione dei $Cu^{\cdot\cdot}$ l'idrolisi del solfato rameoso in ossidulo di rame:

$$(3) \qquad Cu_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows Cu_2O + H_2SO_4$$

e il potere ossidante dell'ossigeno dell'aria:

$$(4) \qquad Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + O \rightarrow 2CuSO_4 + H_2O.$$

Quanto più è bassa la densità catodica di corrente, cioè quanto più è negativo il potenziale del catodo, altrettanto il processo 2, secondo le note esperienze, ha prevalenza sul processo 1; tanto vero che a bassissima densità di corrente in una soluzione neutra di solfato di rame non vien deposta dalla corrente stessa su di un catodo di platino alcuna traccia di ossidulo di rame.

L'equilibrio fra i cupri e i cupriioni è stato oggetto di accurate ricerche quantitative recentemente per opera di Luther [1] di Bodländer [2] e di Abel [3]. Noi dobbiamo al primo sperimentatore l'accertamento del fatto che a 25° la concentrazione del ione rameoso, in una soluzione di solfato di rame contenente una Mol· di $CuSO_4$, la quale sia in equilibrio rispetto al solfato rameoso, è uguale a $= 3{,}4 . 10^{-4}$, quando si ritenga tutto il solfato rameoso come dissociato, e si ammetta che il potenziale della soluzione corrispondente all'equilibrio abbia lo stesso valore tanto verso un elettrodo di rame quanto verso uno di platino; che in altri termini cioè abbia il valore $\varepsilon_h = -0{,}316$ Volta.

Fino a che una soluzione di solfato di rame non ha raggiunto l'equilibrio, in essa si avrà sempre quel processo più facile, il quale riuscirà alla formazione di detto equilibrio e che richiederà il minimo potenziale catodico. Data una certa concentrazione di cupriioni si ha che per l'equilibrio $Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2Cu^{\cdot}$ secondo la legge delle masse attive il rapporto $\frac{c_{Cu^{\cdot\cdot}}}{(c_{Cu^{\cdot}})^2}$ deve avere ad una data

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, 34, 448; 36, 395.
(2) Zeitschr. f. Elektr., 7, 160.
(3) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 26, 391.

temperatura un valore fisso, e il processo 1 non deve avere alcuna influenza. Finchè $C_{Cu^{\cdot}}$ rimane al disotto del valore necessario per l'equilibrio, il processo 2, cioè quello che richiede il minimo potenziale catodico, deve essere il predominante.

Se invece $C_{Cu^{\cdot}}$ in soluzione è maggiore di quello che corrisponde all'equilibrio, cioè questa è satura riguardo al solfato rameoso, il ristabilimento dell'equilibrio avverrà col processo elettrochimico più facile. Questo dovrà essere diretto alla diminuzione del $c_{Cu^{\cdot}}$ cioè

$$(5) \qquad Cu^{\cdot} + \ominus \rightarrow Cu$$

Se invece esiste al catodo un equilibrio fra $Cu^{\cdot\cdot}$ e $Cu^{\cdot}$ i processi elettrochimici diminuiranno in modo tale che l'equilibrio venga mantenuto. In altri termini la corrente scaricherà principalmente $Cu^{\cdot\cdot}$ secondo il processo 1, ma insieme si separeranno anche $Cu^{\cdot}$ formatisi secondo il processo 2. Ciò spiega come la quantità di Cu depositato sia la stessa, come se la corrente scaricasse esclusivamente $Cu^{\cdot\cdot}$ in Cu. [1].

Perciò è stato supposto che la quantità di $Cu^{\cdot}$ necessaria per l'equilibrio nella soluzione non subisca alcuna diminuzione. Ciò si verifica senz'altro per i processi 3 e 4. Per quanto in questi processi vengano eliminati dei $Cu^{\cdot}$ essi devono riformarsi secondo il processo 2 in quantità maggiore di quella in cui per il processo 5 si scaricano, e la quantità effettiva del rame depositato dovrà rimanere inferiore a quella, che sarebbe da aspettarsi secondo il processo 1.

In una soluzione satura di solfato di rame scaldata con rame metallico M. E. Heiberg trovò molto facilmente quale era la corrente da introdursi con potenziale al disotto di quello del rame. In questo caso, come aveva già supposto Abel, corrispondendo il processo 5 all'ipotesi di Heiberg, è possibile che la soluzione possa in principio dell'elettrolisi essere saturata con $Cu^{\cdot}$. Ma tali particolari rapporti non esistono prima, cosicchè nell'elettrolisi al disotto del potenziale del rame si deve aspettare ad un catodo di

[1] Le anomalie osservate da Abel a piccolissima densità di corrente in una soluzione di $CuSO_4$ satura di Cu_2SO_4 hanno bisogno di schiarimenti.

platino soltanto il processo 2, come la riduzione del cupriione nel cuproione.

Che ciò avvenga non è difficile provarsi con ricerche. Se si polarizza catodicamente a temperatura ordinaria un grande elettrodo di platino, immerso in una soluzione doppia normale di solfato di rame in modo che il suo potenziale stia ancora di circa 0,01 Volt al disotto del potenziale del rame verso quella soluzione, per quanto piccolo, si ha sempre un sensibile passaggio della corrente, il quale va facendosi sempre minore; in altri termini a costante intensità di corrente il potenziale catodico si avvicina sempre più al potenziale del rame, cosicchè l'elettrolite nelle vicinanze del catodo riceve tosto, secondo il processo 2, la quantità necessaria di Cu· trasportati per causa della loro concentrazione. Di questi Cu· una buona parte va eliminata per i processi 3 e 4. La velocità con cui ciò procede misura la forza della corrente che persiste sotto al potenziale del rame, la quale è nella sua essenza una corrente residua. A temperatura ordinaria la sua intensità è molto piccola. Se si volesse elettrochimicamente determinare l'ossidulo di rame, in una quantità sufficiente per l'analisi, al disotto del potenziale del rame, occorrerebbe lunghissimo tempo per ottenere al catodo il potenziale voluto. Ciò prova come questo non sia eseguibile con sufficiente sicurezza.

Si presenta molto facile la cosa invece a temperatura più elevata, per esempio a 70° o a 90°. Quivi, come già si capisce, in una data soluzione esiste in equilibrio una quantità molto maggiore di Cu· che non a temperatura ordinaria. D'altra parte in queste condizioni si può aumentare la concentrazione dei Cu·, perchè si possono adoperare soluzioni di solfato di rame molto più concentrate di prima. Inoltre i processi dell'idrolisi e dell'azione dell'ossigeno dell'aria agenti sullo spostamento dei Cu· sono favoriti a temperatura più elevata: quella, perchè un aumento di temperatura ritarda sempre un equilibrio idrolitico a favore del sale, questa, perchè a temperatura elevata la sua velocità assume un forte aumento. Si ha quindi passaggio di correnti continue attraverso ad un catodo di platino immerso in una soluzione concentrata di solfato di rame scaldata a circa 70° o a 90°. Queste correnti continue sono di intensità non trascurabile, senza che il potenziale catodico

salga fino al potenziale del rame. Che qui la corrente al catodo non faccia altro che ridurre i $Cu^{\cdot\cdot}$ in $Cu^{\cdot}$ si può molto facilmente dimostrare, poichè il deposito formatosi al catodo da soluzione neutra è composto da puro Cu_2O, od anche perchè da soluzione acida non si ottiene al catodo alcun deposito. Le ricerche venivano fatte nel modo seguente: In un bicchiere rettangolare di 7,5 $\times$ 5,5 cmq. di superficie e di 15 cm. di altezza posto in un gran bagno a 90° o a 70° erano sospesi parallelamente l'uno di contro all'altro un anodo di lamina di rame e un catodo di platino, quest'ultimo molto ben aderente alla parete del vaso; ciascun elettrodo misurava 6,5 $\times$ 9,0 = 58,5 cmq. L'elettrolite conteneva circa 580 gr. di solfato di rame per litro, e se si operava in soluzione acida si aggiungeva tanto acido solforico concentrato che la soluzione rispetto all'acido libero fosse normale. Per la misura del potenziale catodico un tubo a sifone collegava l'elettrolite con un bicchierino contenente una soluzione normale di solfato di rame; nel bicchierino pescava pure il tubo di collegamento dell'elettrodo decinormale a calomelano. La fine del tubo a sifone nella cella elettrolitica era tirata a punta con circa 1 mm. di luce; la parte estrema era chiusa con un turacciolo di carta ed era piegata orizzontalmente. Questa estremità del tubo a sifone veniva posta ben aderente contro il mezzo del catodo, per cui con soddisfacente approssimazione, per mezzo della nota disposizione dell'elettrometro capillare, si poteva misurare al catodo la caduta di potenziale verso l'elettrodo decinormale a calomelano. Il potenziale dell'elettrodo fu calcolato come $\varepsilon_c = -0{,}613$ cosicchè $\varepsilon_h = -\cdot 0{,}337$ Volta.

Finalmente per determinare il valore del potenziale in rapporto a quello che il potenziale del rame indicava nelle condizioni delle esperienze, quest'ultimo veniva determinato al principio e alla fine di ciascuna esperienza. Per questo scopo serviva la lamina di rame adoperata come anodo. La misura di questo potenziale prima e dopo l'elettrolisi veniva fatta mentre l'elettrolite era agitato, come durante il passaggio della corrente, cioè con costante e moderata velocità. Per le misure del potenziale catodico e di quello del rame venivano trascurate le pile liquide dovute alla possibile F. E. M. di una termopila formatasi in causa dell'abbassamento di temperatura fra l'elettrolite ed il corrispondente elet-

trodo. E ciò era senz'altro possibile, poichè si trattava esclusivamente di stabilire il rapporto di questi potenziali.

Tenendo fisso durante un'elettrolisi il potenziale catodico del rame, l'intensitá della corrente, come di sopra abbiamo detto, diminuisce; cercando di mantenere l'intensitá invariata si ha che il potenziale catodico si avvicina a quello del rame.

Si poteva però facilmente ottenere che queste differenze non invertissero la posizione del potenziale catodico e quello del rame. Perciò noi abbiamo adoperato nelle esperienze il metodo più comodo, cioè quello di tenere costante l'intensità della corrente. Alla fine di ogni esperienza in soluzione neutra venne determinato l'aumento di peso del catodo ed analizzato elettroliticamente il contenuto in rame del deposito catodico, il quale era il più delle volte costituito esclusivamente da bei cristalli di ossidulo di rame. Alla formula Cu_2O corrisponde un contenuto in rame del 88,83 %. Si ebbero i seguenti risultati:

Potenziale proprio del rame εh in Volt	Potenziale catodico εh in Volt	Posizione del potenziale catodico verso il potenziale del rame	Intensità di corrente in Amp.	Durata dell'esperienza in minuti	Peso del deposito catodico in grammi	Per cento di Cu nel deposito catodico
a) Temperatura da 70° fino a 72°. Soluzione neutra						
— 0,361	da — 0,426 a — 0,401	da — 0,055 a — 0,040	0,01	1080	0,000	—
— 0,360 a — 0,364	— 0,377 a — 0,366	— 0,017 a — 0,002	0,05	330	0,3027	88,5
b) Temperatura da 70° fino 72°. Soluzione $^1/_1$ n. acida.						
— 0,355 a — 0,354	— 0,354 a — 0,337	— 0,00 a + 0,018	0,05	830	0,000	—
c) Temperatura 90° fino a 92°. Soluzione neutra.						
— 0,377	— 0,387 a — 0,383	— 0,01 a — 0,006	0,025	240	0,2685	88,6
— 0,377 a — 0,370	— 0,385 — 0,383	circa 0,01	0,035 0,060	708 90	0.169	88,4
— 0,374	— 0,401 a — 0,393	— 0,027 a — 0,019	0,04	420	0,299	86,4
— 0,375 a — 0,373	— 0,401 a — 0,375	— 0,026 a — 0,002	0,095	240	0,582	86,9
— 0,370 a — 0,367	— 0,357 a — 0,347	+ 0,02 a + 0,013	0,14	120	0,433	87.0
— 0,369 a — 0,379	— 0,353 a — 0,346	+ 0,016 a + 0,033	0,24	75	0,4243	88,3
— 0,372 a — 0,379	— 0,24 a — 0,25	+ 0,13	0,95-1,0	60	1,3868	96,5
d) Temperatura 90° a 92°. Soluzione $^1/_1$ n. acida.						
— 0,372	— 0,380	— 0,008	0,05	160	0,000	—
— 0,379 a — 0,370	— 0,379 a — 0,357	0,00 a + 0,02	0,10	360	0,000	—
— 0,372 a — 0,367	— 0,357 a — 0,337	+ 0,02 a + 0,04	0,17	180	0,1248	100
— 0,375 a — 0,374	— 0,337 a — 0,329	+ 0,004 a + 0,05	0,25	120	0,218	100
— 0,370	— 0,273	+ 0,097	0,50	90	0,557	100

Queste ricerche indicano, come lascia prevedere la teoria, che effettivamente la corrente, che passa attraverso ad una soluzione di solfato di rame ad un potenziale catodico mantenuto al disotto del potenziale del rame, riduce al catodo esclusivamente il rame bivalente in rame monovalente, in ogni caso non separa rame. La formazione del solfato rameoso in soluzione neutra si mostra per lo più per la presenza di ossidulo di rame. Più volte i depositi catodici, all'apparenza costituiti da bei cristallini di ossidulo, contengono dall'uno fino al due $^0/_0$ di Cu in meno di quello che corrisponde alla formola, probabilmente per l'inclusione di piccole quantità di ossisolfato basico. In soluzione acida a così basso potenziale non si ha deposito al catodo e lo stesso si ha anche in soluzione neutra a bassissima intensità di corrente. In questo caso il solfato rameoso viene eliminato dalla soluzione per l'influenza dell'ossigeno dell'aria, l'azione del quale, per l'agitazione della soluzione, non è trascurabile.

L'intensità di corrente, la quale può attraversare sotto al potenziale del rame il catodo adoperato, è in soluzione neutra a 90-92° 0,095 Amp., e a 70-72° 0,05 Amp.: ciò corrisponde ad una densità di corrente di $1,6 \times 10^{-3}$ cioè $0,85 \times 10^{-3}$ Amp. cmq. In soluzione normale acida queste densitá di corrente richiedono giá potenziali che giacciono non di poco sopra al potenziale del rame.

L'influenza della temperatura si manifesta come ce la fa prevedere la teoria. La differenza fra soluzione neutra e soluzione acida si spiega con ciò che là per una continua eliminazione di $Cu^{\cdot}$ dall'elettrolita entrano in azione idrolisi ed ossidazione per mezzo dell'ossigeno dell'aria, qua invece solo l'ultimo di questi due processi.

Molto importante è il fatto che quando il potenziale catodico si eleva sopra il potenziale del rame, non solo il processo catodico non riesce a separare il rame, ma esso rimane come a potenziale più basso. Anche qui vi è la stessa differenza fra soluzioni neutre e soluzioni acide; in soluzione neutra la corrente di 0,24 Amp. dá ossidulo di rame puro e niente rame metallico, mentre in soluzione acida si ha rame giá a 0,17 Amp.

La corrente produce sempre dapprima l'equilibrio fra $Cu^{\cdot\cdot}$ e $Cu^{\cdot}$; poi i $Cu^{\cdot}$ vengono eliminati più rapidamente o tanto rapi-

damente quanto la corrente può in seguito fornirne, cosicchè essa produce solamente solfato rameoso. È necessario un aumento di densitá di corrente perchè si possa avere realmente al catodo il rapporto d'equilibrio $Cu^{\cdot\cdot} : Cu^{\cdot}$.

L'aumento della densitá di corrente agisce favorevolmente, da una parte perchè spesso questo aumento diminuisce al catodo la concentrazione dei $Cu^{\cdot\cdot}$, cosicchè al catodo è necessario minor numero di $Cu^{\cdot}$ per l'equilibrio, d'altra parte perchè questi in minore concentrazione vengono così rapidamente formati, che la nuova eliminazione dei $Cu^{\cdot}$ pei processi 3 e 4 non può procedere.

Si può da queste ricerche vedere la grande e notevole influenza esercitata sull'andamento dell'elettrolisi del solfato di rame dai processi 3 e 4, i quali agiscono da depolarizzanti nella formazione dei $Cu^{\cdot}$. Si viene così ad interpretare la nota influenza della densitá di corrente sulla quantitá di rame separatosi per es. da una soluzione acida di solfato di rame. Questa interpretazione riguarda non solo la relativamente grande concentrazione dei $Cu^{\cdot\cdot}$ e dei $Cu^{\cdot}$ esistenti in equilibrio, ma specialmente, come giá Foerster e Seidel avevano precedentemente pensato, il fatto che a più bassa densitá di corrente i $Cu^{\cdot}$ restano più a lungo da eliminare per azione dell'ossigeno dell'aria.

Nessun dubbio potrebbe ora esistere circa i processi catodici in una elettrolisi di solfato di rame, tanto e così completamente chiari sono i processi ad un anodo di rame solubile, specie dopo i lavori teorici di Luther.

Ad un anodo di rame possono attribuirsi i tre processi:

$$6)\ Cu + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot}\ ;\ 7)\ Cu + 2\oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}\ ;\ 8)\ Cu^{\cdot} + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$$

Essi reagiranno anche qua nel senso che all'anodo si formerà l'equilibrio fra $Cu^{\cdot\cdot}$ e $Cu^{\cdot}$. Finchè la soluzione è lontana dall'equilibrio, avrà luogo fra i soprascritti processi quello che può stabilire l'equilibrio. Così quando un anodo di rame è immerso in una soluzione di solfato di rame, avrà luogo il processo 6 e si formerà la quantità necessaria di solfato rameoso. Ma questa dovrebbe essere in qualunque modo aumentata per la concentrazione di equilibrio, così il processo 8 provvederà a regolare il rapporto di concentrazione. Se si è ottenuto l'equilibrio all'anodo, i processi 6, 7 e

si succedono l'uno accanto all'altro in modo che essi mantengono giustamente l'equilibrio, cioè si avrà del tutto preponderante il processo 7, e secondo la quantità di rame da sciogliersi l'azione totale sarà la stessa come se reagisse il solo processo 7, perchè sui Cu della soluzione non potrebbe agire nessuna influenza eliminatrice. Infatti questo è sempre il fatto che avviene come già si è dimostrato. Come si sa nell'elettrolisi anche con anodo di rame puro la perdita di peso di questo è considerevolmente più grande della quantità di rame contemporaneamente depostasi al catodo.

Si fa talvolta retrocedere questa maggiore eliminazione all'anodo anche coll'azione immediata dell'ossigeno dell'aria sull'anodo di rame. Per quanto non si comprenda perchè gli anodi passino in soluzione così uniformemente da tutta la loro superficie, come avviene nel nostro caso, e perchè essi là dove sono immersi nell'elettrolite, quindi maggiormente esposti all'ossigeno dell'aria, non vengano al massimo punto attaccati e tosto corrosi, come sarebbe da aspettarsi dopo le sopraaccennate osservazioni, pure si deve ammettere che l'azione dell'ossigeno dell'aria sulla quantità di rame da sciogliere sia dovuta all'ossidazione del solfato rameoso in solfato ramico, e ciò per una specie di reazione secondaria, per cui si aumenta la quantità del solfato ramico, mentre l'acido solforico vien esaurito. Questo è il processo, che nella raffinazione del rame fa sì che l'elettrolite modifichi l'acidità, in rapporto alla conducibilità, cosicchè di tempo in tempo bisogna rigenerarlo in bagni con anodi insolubili. Che coll'aumento di temperatura la formazione del solfato rameoso tanto all'anodo che al catodo venga favorita, e con ciò i dipendenti mutamenti dell'elettrolite vengano aumentati, non vi può esser dubbio. Le ricerche brevemente accennate, ma generalmente accettate di F. J. Schwab e J. Baum [1] intorno alla raffinazione elettrolitica del rame confermano questo, e indicano il fatto che il rapporto fra la perdita dell'anodo e la quantità di deposito al catodo si avvicina a uguali condizioni, con crescente densità di corrente, al valore 1. Per una soluzione, la quale conteneva il 16 % di solfato di rame e il 6 % di acido solforico libero, essi trovano per es. ad uguale quantità di corrente:

[1] Journ. physic. Chem. 7, 493.

Temperatura gradi	Diminuzione di peso all'anodo in gr.	Aumento di peso all'anodo in gr.	Perdita anodica / Aumento catodico
	a) Densità di corrente 0,01 Amp. cmq.		
20	3,5950	3,5387	1,0159
50	3,6128	3,4715	1,0407
70	3,6400	3,3500	1,0862
90	3 8390	3,1890	1,2026
	b) Densità di corrente 0,04 Amp. cmq.		
20	3,4600	3,4098	1,0146
50	3,5491	3,4817	1,0195
70	3,5560	3,4923	1,0236
90	3,7280	3,4640	1,0762

Si vede che a più alta densitá di corrente non solo, come gi era noto, il rendimento di corrente catodico aumenta considerevo mente, ma che anche la perdita di peso dell'anodo diviene p piccola. Attorno ad un anodo di rame percorso dalla corrente e ste sempre una concentrazione maggiore di solfato di rame c nel resto dell'elettrolite. Dovrà essere necessariamente in equil brio anche una proporzionalmente grande concentrazione di s fato rameoso; per cui ad uguale densitá di corrente esiste più s fato rameoso ad un anodo che ad un catodo. Se ora la densità corrente è più alta, maggiore dovrà essere all'anodo la concent zione dei Cu· prodotta per l'equilibrio. Per cui ad alta densità corrente dovrebbesi pigliare l'anodo più pesante che non a picc Ma per la quantità della nuova formazione dei Cu· devesi es zialmente misurare la velocità dei processi 3 e 4 che annul questi ioni, e questi processi spiegano la loro potenza pertu trice specialmente a lenti processi degli elettrodi, cioè a bassa

sità di corrente, cosicchè il processo 6 a più alta densità di corrente retrocederà sempre più.

Esiste però un'altra circostanza che muta i fenomeni. La soluzione di solfato ramico e rameoso formatosi immediatamente all'anodo è lungi dall'essere in equilibrio. Questo può invece esistere nel resto dell'elettrolita; la sua concentrazione in solfato rameoso è per questo troppo grande. Questa soluzione passa dall'anodo nel resto dell'elettrolite producendo così da sè stessa l'equilibrio della corrispondente soluzione totale, e certamente per il processo $2Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ essa separa del rame all'anodo, come processo secondario.

Questa possibilitá in base ad osservazioni fatte sulla formazione all'anodo della polvere di rame è giá stata discussa fin dal 1888 da E. Wohlwill [1] e in seguito da uno di noi di fronte alla grande quantitá di polvere di rame cristallina ottenuta all'anodo da soluzioni fredde. R. Luther [2] circa l'apparente paradossale ipotesi di una separazione anodica di rame ha rilevato una grande serie di analoghi e similmente fondati fenomeni.

Ora quanto è più alta la densitá di corrente al catodo, tanto più è distante dall'equilibrio la soluzione formatasi nel restante elettrolite, e tanto piú rapidamente cerca di raggiungerlo per mezzo di abbondante separazione di rame. Quanto più rapidamente questa avviene, tanto prima la polvere di rame che precipita può venire nuovamente in contatto diretto coll'anodo e quindi sciogliersi nuovamente. Così avverrebbe il fatto trovato da Wohlwill principalmente sorprendente in considerazione della teoria che la quantitá della polvere di rame all'anodo divenga più piccola con crescente densitá di corrente, e si vede che essa nello stesso tempo produce la perdita di peso degli anodi di rame, la qual perdita di peso diviene sempre più piccola con crescente densitá di corrente.

La considerazione dell'equilibrio $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2Cu^{\cdot}$ e dei rapporti di potenziale che si deducono, dá a noi la teoria in tutti i suoi particolari del processo elettrochimico delle soluzioni di solfato di rame all'anodo ed al catodo.

(1) Zeitschrift f. Elektr. Chemie, 9, 311.
(2) Zeitschrift f. Elektr. Chemie, 8, 647.

Laboratorio di Elettrochimica della Technische Hochschule di Dresda, agosto 1904

Sull'equilibrio chimico di alcune basi messe simultaneamente in contatto con acido fosforico.

Nota di A. QUARTAROLI.

(Giunta il 21 febbraio 1905).

In varie importanti memorie [1] il Berthelot ha studiato il comportamento dell'acido fosforico rispetto alla neutralizzazione con varie basi, gli stati d'equilibrio che si generano quando quest'acido venga simultaneamente messo in contatto con basi diverse, varie reazioni di doppio scambio fra i fosfati ed altri sali, traendone risultati interessanti non solo per la teoria degli equilibrii chimici, ma anche per la fisiologia animale.

Molti dei fatti osservati credo possano offrire un materiale utile anche alla fitochimica, specie allo studio dell'assimilazione minerale, prestandosi ad illustrare il formarsi di alcuni composti minerali insolubili nelle varie parti della pianta e il comportamento di alcune basi rispetto all'acido fosforico, che come è noto è uno dei componenti minerali più importanti delle piante. Per es. lo studio delle reazioni del fosfato monocalcico e idrati alcalini (composti che possono benissimo trovarsi simultaneamente nelle piante, il primo penetratovi per assorbimento diretto dal terreno, i secondi formatisi per riduzione dei nitrati e solfati) i quali reagiscono vicendevolmente dando origine a particolari stati d'equilibrio mostra come non solo si possono così formare fosfati insolubili, ma come possa anche venire trascinata allo stato insolubile, porzione dell'alcali stesso.

Restava ancora da ricercare per completare le dette ricerche sotto questo punto di vista, il comportamento della magnesia quando venga simultaneamente ad altre basi messa in contatto con acido fosforico. Poichè è noto che il magnesio, il quale è fra gli elementi necessari della vita delle piante, si trova in esse quasi sempre legato all'acido fosforico: infatti si riscontra p. es. nei semi (probabilmente allo stato di fosfato doppio di calcio e

[1] Berthelot, Comptes Rendus, t. CXXXII, 1901 (1° semestre) pag. 1449, 1595, 1517 ecc.

magnesio) e accompagna la sostanza colorante verde delle foglie, il che trovasi in grande preponderanza nelle ceneri ottenute dalla così detta clorofilla cristallizzata del Gauthier.

M'ero perciò dapprima proposto lo scopo di estendere il lavoro del Berthelot prendendo in considerazione anche il magnesio e fra gli alcali la potassa, la quale come vedremo ha talora un comportamento abbastanza diverso della soda. Se non che, ripetendo per avere tutti i dati ottenuti nelle stesse condizioni, le esperienze di Berthelot (eseguite per la calce e soda, e barite e soda) ho dovuto con sorpresa convincermi che l'eminente chimico francese dev'essere inavvertitamente caduto in un errore, probabilmente di calcolo, pel quale le conclusioni che trae dai dati ottenuti, sono affatto inaccettabili.

Basterà discutere la prima di tali esperienze, poichè evidentemente anche nelle altre continua lo stesso errore.

Il Berthelot [1] tratta una soluzione titolata d'acido fosforico (tre equivalenti) con 1 equivalente di calce e due di soda. Ottiene un precipitato che separa per filtrazione e sul liquido filtrato eseguisce due titolazioni (con acido cloridrico ventesimo normale) adoperando come indicatore la fenolftaleina e il metilorange. E trova che i liquidi filtrati richiedono, per essere neutralizzati 1,33 equivalenti col metilorange e 0,59 equivalenti colla fenolftaleina. Su questi dati il Berthelot ragiona così:

Se nel liquido filtrato esistesse solo fosfato tribasico, allora si dovrebbe richiedere per la neutralizzazione del metilorange il doppio d'acido cloridrico che per la fenolftaleina; quindi la differenza $1,33 - 0,59 \times 2 = 0,15$ è dovuta a fosfato bibasico.

Onde in soluzione vi sono:

$$0,59 + 0,15 = 0,74 \text{ molecole di } H^3 PO^4$$

Quindi, conclude il Berthelot, il precipitato deve contenere 26 molecole (cioè evidentemente $2 - 0,74$) di acido fosforico.

Da quest'ultima conclusione si deduce che il Berthelot suppone di partire da 2 molecole d'acido fosforico (cioè 6 equivalenti) che quindi l'unità d'equivalenza che adotta per esprimere il numero

(1) V. Berthelot, Comptes Rendus, t. CXXXII, pag. 1518.

d'equivalenti di acido aggiunto, non è già $^1/_3$ ma $^1/_6$ della quantità equivalente all'acido fosforico iniziale.

Proseguendo nei suoi calcoli (v. loc. cit. pag. 1519) deduce che nel precipitato, oltre tutta la calce impiegata (cioè 2 equivalenti sempre nell'ipotesi di partire da 2 molecole di H^3PO^4) deve contenere anche due equivalenti di soda, e che questo precipitato è sensibilmente tribasico: ne deduce l'esistenza di un sale doppio insolubile, corrispondente alla formola $Ca^3/_4\ Na^3/_2\ PO^4$ ossia $Ca^3Na^6(PO^4)^4$; risultato questo che già a *priori* sorprende, essendo alquanto strano il fenomeno della formazione di questo sale doppio alcalino insolubile.

Ora l'errore in cui Berthelot è caduto è probabilmente questo: ch'egli ha espresso le frazioni d'equivalente prendendo per unità il terzo dell'acido fosforico impiegato invece del sesto ciò che poteva invero farsi benissimo, ma allora per calcolare l'acido fosforico precipitato doveva sottrarre 0,74 da 1 e non da 2.

Infatti io ho ottenuto risultati sperimentali (eseguiti con la massima cura e più volte, come le discordanze dai dati di si illustre chimico mi imponevano) quasi perfettamente identici a quelli del Berthelot moltiplicati per 2. Cioè ho dovuto aggiungere 2,64 equivalenti d'acido cloridrico impiegando come indicatore il metilorange, e 1,16 adoperando la fenolftaleina,

Un controllo immediato di quanto affermo può aversi analizzando il precipitato (cio che il Berthelot omise di fare). Sciogliendo questo in acido cloridrico diluito e determinando separatamente in due porzioni uguali la calce e l'acido fosforico coi ben noti metodi, si trova che non solo è precipitato appena $^1/_3$ dell'acido fosforico inizialmente impiegato e non circa $^2/_3$ come deduce il Berthelot ma che anche la calce sta coll'acido fosforico sensibilmente nella stessa proporzione che nel fosfato tricalcico, mentre secondo il detto Autore dovrebbe trovarsi la metà di questa cifra, essendovi nel sale $Ca^3Na^6(PO^4)^4$ l'acido fosforico saturato da quantità equivalenti di soda e calce.

In un'altra inesattezza (prescindendo anche dal detto errore) cade poi il Berthelot nell'equazione della reazione finale. Egli riconosce che il fosfato precipitato è sensibilmente tribasico e attribuisce a errori d'esperienza il trovare 3.12 invece di 3, onde la formola $Ca^3/_4\ Na^3/_2\ PO^4$ pel fosfato precipitato e dà l'equazione:

$2H^3PO^4 + CaO + 4NaOH = 1{,}28\ Ca^3/_4\ Na\ ^3/_2$ (precipitato) + $0{,}13\ Na^2\ HPO^4 + 0{,}59\ Na^3\ PO^4$.

Ora all'acido fosforico abbiamo aggiunto una quantità di base necessaria stechiometricamente a saturarlo. Otteniamo un precipitato tribasico, e in soluzione un miscuglio di fosfato tribasico e bibasico. Ov'è passato dunque l'eccesso di base corrispondente al fosfato bibasico?

Riguardo alla barite il Berthelot giunge pure alla conclusione che aggiungendo all'acido fosforico (1 mol.) 1 equivalente di barite e due di soda precipitano i $^2/_3$ dell'acido fosforico impiegato e che in questo precipitato vi sono quantità di barite e soda quasi equivalenti, anzi soda in quantità un po' maggiore. Invece precipita poco più di $^1/_3$ dell'acido fosforico e la barite si trova, rispetto all'acido fosforico precipitato, in quantità un po' minore che nel fosfato tribaritico e molto maggiore che nel fosfato bibaritico, e non quindi nel rapporto accennato dal Berthelot (cioè meno della metà che nel fosfato tribaritico). Inoltre per ciò che riguarda la barite (prescindendo pure dal solito errore) il Berthelot trova che l'equivalenza delle basi contenute nel precipitato è espressa da 3,93 e le molecole precipitate da 1,31. Erroneamente poi divide 3 93 per 1,38 invece che per 1,31 trovando per quoziente 2,81 invece di 3 e deducendo perciò che il precipitato è una mescolanza di fosfati tri e bibasici. Ora un errore casuale è comprensibile, ma non riesce comprensibile come il Berthelot non abbia veduto, senza ingolfarsi in calcoli che se la soluzione contiene solo fosfato tribasico (come difatti trova in questo caso) dev'essere costituito di fosfato tribasico anche il precipitato.

Onde ho creduto opportuno invece del semplice caso della magnesia e alcali, eseguire ricerche più complete relative ai seguenti casi:

1) Ac. fosforico (1 molecola) + 1 equiv. di calce (o barite) + 2 equiv. di soda (o potassa).

2) Ac. fosforico (1 molecola) + 1 equiv. di calce (o barite) + 1 equiv. di soda.

3) Ac. fosforico (1 molecola) + 1 equiv. di magnesia + 2 equiv. di soda (o potassa).

4) Ac. fosforico (1 molecola) + 1 equiv. di magnesia + 1 equiv. di soda (o potassa).

Le esperienze venivano condotte nel modo seguente:

Si preleva da una soluzione normale di acido fosforico (grammi 32,66 $^0/_{00}$) 25 cc. e a questi s'aggiunge contemporaneamente la soluzione delle due basi già diluite in modo da ottenere complessivamente 500 cc. di liquido [1].

Si ottiene così un precipitato. In una esperienza si filtra immediatamente e sul filtrato si fanno subito i saggi che ora descriverò; in una seconda si lascia a sè per 48 ore soluzione e precipitato prima di filtrare; in una terza finalmente si filtra subito e si lascia a sè il filtrato per 48 ore.

Sui liquidi filtrati si eseguiscono due titolazioni con acido cloridrico $^1/_2$ normale, adoperando come indicatore il metilorange (neutro come è noto ai fosfati RH^2PO^4) e la fenolftaleina (neutra ai fosfati R^2HPO^4). La titolazione può benissimo venire eseguita aggiungendo i due indicatori contemporaneamente nella stessa soluzione poichè il rosso violaceo della fenolftaleina scompare molto prima che si sia raggiunta l'acidità del metilorange. Ho impiegato acido cloridrico $^1/_2$ normale e non $^1/_{20}$ normale come il Berthelot, poichè è noto dai più recenti studi sulla sensibilità degli indicatori che nel caso in esame di miscugli di fosfati basici o acidi si possono ottenere risultati buoni solo con soluzioni abbastanza concentrate (preferibilmente uninormali).

Difatti i dati sperimentali ottenuti, per quanto vicinissimi a quelli del Berthelot dopo averne eliminato l'errore anzidetto, s'accostano di più ai dati ottenuti mediante l'analisi ponderale.

Nel caso della magnesia non si poteva naturalmente aggiungere un equivalente di idrato di magnesio per la debolissima solubilità di questa base e perciò si procedeva in modo un pò differente come sarà indicato a suo luogo.

Riguardo a calcoli e discussione dei dati ottenuti mi limiterò a darli per intero nel primo caso, poichè possono ripetersi con facilità anche per gli altri.

Primo caso.

$$2H^3PO^4 + Ca + 4Na.$$

[1] Ho trovato conveniente eseguire esperienze in queste condizioni di diluizione però ho eseguito alcune prove anche nelle precise condizioni di diluizione del Berthelot (v. per es. esperienze precedentemente riportate) non trovando che piccole differenze dalle prime.

Indicherò con 1. 2. 3 rispettivamente le esperienze eseguite ltrando subito, lasciando a sè 48 ore soluzione e precipitato, lasciando a sè 48 ore il filtrato.

La titolazione coi due indicatori, *prendendo* (per maggior semlicità) *per unità di equivalenza il terzo della quantità d'acido osforico aggiunto dà*

		metilorange	fenolftaleina
Esperienza 1	Equiv. di HCl aggiunti	1.28	0,59
» 2	»	1,27	0,59
» 3	»	1,28	0,59

Dunque, riferendoci alla esperienza 1), il liquido contiene moecole 0,59 di un fosfato R^3PO^4; la titolazione con metilorange dorebbe dare $0,59 \times 2 = 1,18$.

Onde la differenza $1,28-1,18 = 0,10$ è dovuta a fosfato monocido R^2HPO^4.

Quindi in soluzione esisteranno

$$0,59 + 0,10 = 0,69 \text{ molecole di acido fosforico}$$

lo stato R^3PO^4 e R^2HPO^4. E saranno precipitate molecole $1 - 0,69 = 0,31$ di acido fosforico, cioè un po' meno di $^1/_3$.

Le basi contenute nella parte disciolta sono (espresse in equiralenti).

$$0,59 \times 3 + 0,10 \times 2 = 1,97$$

quindi precipitate $3-1,97 = 1,03$. Dividendo $\frac{1,03}{0,31} = 3,3$ si deduce he nel precipitato vi devono essere per una molecola di acido foforico non esattamente 3 equivalenti di base ma un po' più; ciò he d'altronde si vede subito a *priori* considerando che nella soluzione restano un miscuglio di R^3PO^4 e R^2HPO^4 e perciò nel precipitato vi dev'essere un eccesso di base cioè un miscuglio di fosfati tribasici e tetrabasici, o una qualche combinazione molecolare corrispondente alla basicità 3.2. Ciò non sorprende poichè è nota la tendenza dell'acido fosforico a dare composti tetrabasici e

lo stesso Berthelot in una sua precedente memoria [1] nota come p. es. il fosfato tricalcico precipitato di fresco si combina ulteriormente alla calce tendendo a dare fosfato tetracalcico. In questo caso, siccome tutta la calce è nel precipitato (il filtrato non dà sensibilmente reazione coll'ossalato ammonico) esso conterrà quindi anche una piccola porzione di soda uguale a 0,30 equivalenti, cioè quasi strascurabile.

L'analisi del precipitato e della stessa soluzione, fatto allo scopo di controllare dati e conclusioni, mostra la precipitazione di circa $^1/_3$ di acido fosforico e non di $^2/_3$ come conclude il Berthelot; la calce si ritrova tutta nel precipitato e quindi è nella proporzione che nel fosfato tricalcico.

Non si trova differenza apprezzabile nelle esperienze 1) 2) 3) il che indica che la precipitazione completa avviene quasi immediatamente.

Colla potassa si ottengono risultati quasi uguali lasciando a sè senza filtrare per 48 ore; però filtrando subito si nota qualche differenza e un pò di calce resta in soluzione. In questo caso occorrono 0,60 equivalenti di acido cloridrico colla fenolftaleina e 1.33 col metilorange, onde restano disciolte molecole $0,60 + (1,33 - 0,60 \times 2) = 0,73$ di acido fosforico e precipitano $1 - 0,73 = 0,27$ molecole di acido fosforico. Dividendo $3 - (0,60 \times 3 + 0,13 + 2) = 0,94$ per 0,27 si ha 3,5.

Quindi in questo caso la quantità d'acido fosforico precipitata è sensibilmente di $^1/_3$ della quantità totale e il precipitato è costituito di parti equimolecolari di fosfato tribasico e tetrabasico o di qualche combinazione molecolare corrispondente a basicità 3,5.

I dati ottenuti coll'analisi del precipitato e della soluzione stessa confermano queste cifre.

Impiegando *barite* invece di calce e 2 equivalenti di soda ($2H^3PO^4 + Ba + 4Na$) le cose vanno un po' diversamente che nelle esperienze sopra riportate.

Come s'è detto, il Berthelot trova che in questo caso la titolazione con metilorange dà esattamente il doppio che quella con fenolftaleina e deduce che in soluzione vi sono solamente fosfati tribasici; poi per uno scambio di cifre giunge alla conclusione che

[1] Berthelot Compt. Rend. CXXXII, pag. 1280.

In soluzione vi dev'essere un miscuglio di fosfati bi- e tribasici, mentre naturalmente, senza bisogno di calcoli, si deduce che il precipitato dev'essere costituito di fosfato tribasico.

Nelle esperienze da me eseguite ho constatato anche la formazione di un po' di fosfato bibasico solubile, per quanto assai meno che nei casi precedenti, avendo trovato che occorrono in media 0,60 equivalenti di HCl colla fenolftaleina e 1,26 col metilorange cioè un po' più del doppio. Però siccome, come ora vedremo, la soluzione stando in contatto col precipitato seguita a reagire (al contrario che nei casi precedenti) dando origine a una precipitazione più abbondante, è difficile ottenere dei dati concordanti variando essi secondo la rapidità colla quale s'eseguisce la filtrazione e per altre cause. Così in qualche caso ho ottenuto circa il doppio colla titolazione al metilorange, ma come media ho ottenuto le 2 cifre precedenti.

Da queste si deduce la formazione di 0,60 molecole di R^3PO^4 e 0,06 di R^2HPO^4 solubili, e quindi di 0,34 molecole di acido fosforico in forma insolubili (cioè circa $^1/_3$ e non i soliti $^2/_3$ previsti dal Berthelot).

Tutto il bario si trova nel precipitato ed è quindi approssimativamente nel rapporto in cui si trova nel fosfato tribaritico.

Onde anche in questo caso non si forma il fosfato doppio di sodio e bario, come d'altronde si verifica colla determinazione quantitativa del bario e dell'acido fosforico nel precipitato.

Nell'esperienza 3), cioè lasciando a sè 48 ore il filtrato si ottengono gli stessi dati che nel caso ora esaminato; invece nell'esperienza 2) cioè lasciando a sè 48 ore senza filtrare i risultati sono notevolmente diversi.

Infatti occorrono 0,43 e 0,98 equivalenti di HCl rispettivamente col fenolf. e metilorange; onde precipitano 0,45 molecole e ne restano disciolte 0,55. In questo caso 1,47 equivalenti di base sono nel precipitato il quale quindi ha la basicità 3.26 $\left(= \frac{1,47}{0,45}\right)$. Siccome abbiamo aggiunto 1 equivalente di bario, nel precipitato vi saranno 0,47 equivalenti di sodio onde conterrà probabilmente un egual numero di atomi di calcio e di sodio. Solo in questo caso dunque si riscontra il passaggio in forma insolubile d'una discreta quantità di soda. Cadendo però nel solito errore il Berthelot conclude che in

questo caso precipita assai più dei 2 terzi di acido fosforico (circa 70 %) mentre invece ne precipita meno della metà e che il precipitato contiene per l'atomo di calcio più di due di sodio invece di uno.

Passiamo ora all'esame del

Secondo caso.

$$2H^3PO^4 + Ca + 2Na$$

In questo caso il liquido è acido alla fenolftaleina e alcalino al metilorange. Perciò bisogna eseguire separatamente le titolazioni con soda $^1/_2$ normale e HCl $^1/_2$ normale

		Fenolftal.		Metilorange
Esper. 1)	Equiv. NaOH agg	0,28	Equiv. HCl aggiunti	0,44
» 2)	»	0,30	»	0,39
» 3)	»	0,27	»	0,40

Riferendoci al caso 1) si vede che resteranno in soluzione 0,44 molecole nella forma R^2PHO^4 e 0,27 molecole nella forma biacida RH^2PO^4 complessivamente 0,71 molecole e che quindi 0,29 precipitano. Le basi che sono restate in soluzione saranno (espresse in equivalenti):

$$0,44 \times 2 \times 0,27 = 1,15$$

e quindi quelle precipitate $2 - 1,15 = 0,85$. La basicità del precipitato è $\frac{0,85}{0,29} = 2,96$ cioè esso è quasi tribasico; ciò che d'altronde si vede subito pel fatto che si ha quasi un egual numero di molecole precipitate e di molecole monobasiche e le altre tutte sono bibasiche.

Dunque v'è una piccola porzione di calce che resta in soluzione e precipita un pò meno di $^1/_3$ dell'acido fosforico impiegato allo stato di fosfato tricalcico.

Nell'esperienza 3) cioè lasciando a sè 48 ore il filtrato si ha un leggerissimo deposito: filtrando di nuovo si trovano i dati soprascritti. In soluzione quindi vi saranno $0,40 + 0,27 = 0,67$ molecole e ne saranno precipitate 0,33; vi saranno in soluzione $0,40 \times 2 + 0,27 =$

= 1,07 basi. Onde si vede che lasciando a sè continua a precipitare quel po' di calce che è rimasto in soluzione.

Nell'esperienza 2) si ha una differenza abbastanza marcata dalle altre due.

In soluzione vi sono 0,30 + 0,39 = 0,69 molecole di acido fosforico e nel precipitato quindi 0,31 però la basicità di quest'ultimo è 3,2 come si deduce col solito calcolo; onde anche in questo caso si ha la tendenza alla formazione di composti tribasici a spese dei fosfati bibasici disciolti che si trasformano in monobasici.

Non è menomamente trascinata Na nel precipitato, anzi un pò di Ca resta sempre in soluzione.

Inutile aggiungere che anche qui il Berthelot cade nel solito errore e quindi nelle solite erronee deduzioni.

Pel caso $2H^3PO^4 + Ba + 2Na$ si trovano numeri quasi coincidenti nell'esperienze 1) 2) 3) e precisamente ove occorrono equivalenti 0,54 di acido cloridrico per raggiungere la saturazione col metilorange e 0.10 equivalenti di *soda* per saturare l'acidità della soluzione alla fenolftaleina.

Dunque in questo caso restano disciolte 0,64 molecole e ne precipitano 0,34, però a differenza del caso precedente, la basicità del precipitato sarà circa 2,4 cioè esso sarà costituito di un miscuglio di fosfati bi e tri-basici con prevalenza dei primi. E il precipitato non solo non contiene menomamente soda ma neanche interamente la barite, piccola parte della quale resta in soluzione come si verifica dal precipitato con H^2SO^4.

Terzo caso.

$$2H^3PO^4 + Mg + 4Na$$

Come già si disse, siccome la solubilità dell'idrato di magnesio è troppo piccola per potere preparare soluzioni titolate e l'ossido di magnesio sospeso nell'acqua si scioglie con lentezza negli acidi che non siano in eccesso formando grumi difficilmente attaccabili, conviene in questo caso partire dal fosfato monomagnesiaco, cioè preparare una soluzione di titolo noto di questo sale e aggiungere poi le quantità volute di alcali o di basi alcalinoterrose.

Com'è noto il fosfato monomagnesiaco non si conosce con certezza allo stato libero: pare che Stoklase [1] l'abbia ottenuto raf-

[1] Stoklase. Anorg. Chem 1-387-1892.

freddando una soluzione concentrata di magnesia nell'acido fosforico e lavando con etere. Comunque è facile prepararlo in soluzione (essendo al pari del fosfato monocalcico solubile in acqua) e per ciò gli Autori consigliano di trattare gli altri fosfati di magnesio con acidi nelle quantità opportune o di fare bollire lungo tempo con acqua (o meglio a 120° sotto pressione) il fosfato bimagnesiaco, scomponendosi questo in fosfato trimagnesiaco che precipita e monomagnesiaco. Ancora più semplicemente si può avere portando all'ebollizione una soluzione di acido fosforico (circa al 5 %) e aggiungendo ossido di magnesio purissimo finchè la soluzione sia decisamente alcalina al metilorange. Così si forma fosfato monomagnesiaco che resta in soluzione e in parte fosfato trimagnesiaco che essendo quasi affatto insolubile si separa facilmente per filtrazione insieme alla magnesia inattaccata.

Poi si procede alla determinazione quantitativa del magnesio e, come controllo dell'acido fosforico; determinazione che ho creduto necessario fare con speciali cautele trovandomi di fronte a un caso specialissimo non considerato nei trattati d'analisi, poichè adoperandosi sali di magnesio per precipitare i fosfati solubili e viceversa è evidente che la sola aggiunta d'ammoniaca prima di quella mistura magnesiaca o fosfato bisodico provoca una precipitazione parziale che poi si può completare aggiungendo fosfato bisodico o mistura magnesiaca secondo che si vuol determinare il magnesio o il fosforo. Però era prudente accertarsi se la determinazione quantitativa in queste condizioni è soddisfacente.

Perciò ho determinato anzitutto l'anidride fosforica precipitando prima la soluzione di fosfato monomagnesiaco col reattivo molibdico.

In questo caso la determinazione è certamente esatta come ho controllato partendo da una quantità ben determinata di acido fosforico saturandolo rispetto al metilorange con ossido di magnesio e determinando questo tanto nella soluzione di fosfato monomagnesiaco che nel residuo insolubile formato di fosfato trimagnesiaco e magnesia. Ora si trova che la determinazione della magnesia, fatta con i ben noti metodi, porta a risultati soddisfacenti purchè prima dell'aggiunta d'ammoniaca si faccia bollire un certo tempo la soluzione acida con cloruro ammonico; difatti si trova

corrispondenza perfetta colla determinazione d'acido fosforico prima descritta. Non altrettanto può dirsi per l'acido fosforico: si ottengono sempre risultati inferiori al vero [1].

Le soluzioni preparate di fosfato magnesiaco vennero portate a un titolo determinato (1000 cc. contenevano gr. 32,66 di acido fosforico come nei casi precedenti), in modo da raggiungere complessivamente il volume di 500 cc.

I risultati ottenuti aggiungendo a 1 molecola d'acido fosforico (già combinata a un equivalente di magnesio) due equivalenti di soda o di potassa sono riassunti nella tavola seguente:

		Equivalenti HCl aggiunti	
		metilorange	fenolftaleina
Fosfato monomagnesiaco + 2 equiv. soda	1)	1,29	0,52
id.	2)	1,27	0,52
id.	3)	1,27	0,52
Fosf. monomagnesiaco + 2 equiv. potassa	1)	1,11	0,55
id.	2)	1,09	0,55
id.	3)	1,09	0,54

È notevole osservare il diverso comportamento della soda e della potassa. Colla soda restano disciolte molecole $0,52 + 0,23 = 0,75$ di acido fosforico e quindi ne precipitano 0,25 (cioè circa $^1/_4$). La parte precipitata ha la basicità $\frac{0,98}{0,25} = 3,92$ per ciò si ha la precipitazione di un *fosfato tetrabasico*. Siccome in soluzione non resta magnesio e la base precipitata è uguale a 0,98 s'arguisce che nel precipitato non sarà presente alcali. Variazioni assai piccole si hanno nell'esperienze 2) e 3).

Invece colla potassa restano disciolte molecole 0,55 e non si forma in soluzione che fosfato tribasico; quindi anche il precipitato (molecole 0,45) sarà tribasico.

[1] Senza indagare le cause di tali errori credo opportuno segnalare ancora una volta la maggiore sicurezza che si ottiene determinando l'an. fosf. col molibdato anzichè direttamente colla mistura magnesiaca specie in certe sostanze fosfatiche (per es. le scorie Thomas) che contenendo magnesio danno già un parziale deposito coll'ammoniaca anche senza aggiungere la mistura magnesiaca.

Siccome tutta la magnesia è nel precipitato e la quantità di questa base è sufficiente per molecole 0,333 di acido fosforico, bisogna concludere che molecole 0,117 di acido fosforico sono nel precipitato unite alla potassa. Quest'ultimo numero supera di poco il terzo di 0,333 onde il composto precipitato dev'essere una combinazione complessa racchiudente per 3 molecole di fosfato tri-magnesiaco, 2 molecole di fosfato potassico.

Quarto caso.

$$2H^3PO^4 + Mg + 2Na(o\,2K).$$

Si opera come nel caso precedente. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tavola

		Equivalenti aggiunti — metilorange (HCl)	— fenolf. (NaOH)
Fosfato monomagn. + 1 equiv. soda	1)	0,81	0,05
id.	2)	0,75	0,10
id.	3)	0,79	0,05
Fosf. monomagn. + 1 equiv. potassa	1)	0,88	0,05
id.	2)	0,73	0,05
id.	3)	0,83	0,06

Riferendoci al caso 1 si vede che restano in soluzione molecole 0,81 di fosfato bibasico e 0,05 di monobasico; precipitano perciò 0,14 molecole di fosfato avente una basicità uguale a $\frac{0,33}{0,14} = 2,3$ (infatti $0,81 \times 2 + 0,05 = 1,67$ e $2 - 0,67 = 0,33$).

Siccome le basi nel precipitato sono nella quantità 0,33 equivalenti, anche ammettendo che vi sia solo magnesia nel precipitato, i $^2/_3$ della magnesia restano in soluzione. E poichè facendo reagire 1 molecola di fosfato monomagnesiaco con due di soda dovrebbe precipitare fosfato bimagnesiaco (sia per l'insolubilità di questo composto che per la maggiore affinità della soda rispetto alla magnesia) ciò indica evidentemente la formazione di qualche fosfato doppio di sodio e magnesio solubile e avente una basicità uguale a 1,9 (formato quindi di fosfati mono- e bibasici).

L'esperienza 2) mostra che pur rimanendo pressochè inalterata

la quantità di acido fosforico passato allo stato insolubile, cresce un po' la basicità del precipitato.

L'esperienza 3) non presenta differenze notevoli dalla 1).

Il comportamento della potassa non è molto dissimile da quello della soda: solo nell'esperienza 1) si nota che la quantità di acido fosforico precipitata è anche più debole: però lasciando a sè filtrato e soluzione (v. esperienze 3 e 2) si ottengono cifre più accoste a quella della soda.

Dunque in complesso la quantità di acido fosforico precipitata nel caso di 1 equiv. di Mg più 1 di Na o K è inferiore a $^1/_6$ della quantità totale e ciò è dovuto probabilmente al formarsi di fosfati doppi solubili e instabili i cui costituenti sono fosfati semplici mono- e bibasici; i fosfati precipitati sono miscugli di fosfati bi- e tribasici.

Perciò si vede che il comportamento della magnesia è notevolmente diverso di quello della calce e della barite com'era da aspettarsi data l'affinità più debole del magnesio e la proprietà caratteristica di questo elemento di dare origine con facilità a sali doppi.

Riassumendo dalle ricerche eseguite si può desumere:

« Saturando 1 molecola di acido fosforico con un equivalente « di calce (o di barite) e due equivalenti di soda (o potassa) non « precipitano i $^2/_3$ dell'acido fosforico impiegato e non si for- « mano i sali doppi $Ca^3Na^6(PO^4)^4$ o $Ba^3Na^6(PO^4)^4$ come afferma « Berthelot, ma precipita appena $^1/_3$ dell'acido fosforico sotto « forma di fosfati tri- e tetra-basici. In soluzione restano quindi « $^2/_3$ dell'acido fosforico in forma di fosfato tribasico e biba- « sico. Quindi le basi che si aggiungono in quantità equivalenti « all'acido fosforico si distribuiscono inegualmente nella soluzione « e nel precipitato, essendo quest'ultimo costituito in parte di fo- « sfati tetrabasici e in compenso la soluzione contenendo in parte « fosfati bibasici. Un'eccezione si ha lasciando a sè lungo tempo « la soluzione di acido fosforico più 1 eq. di barite e 2 di soda: « in questo caso passa effettivamente allo stato insolubile una por- « zione di soda (1 atomo di Na più 1 di Ba) però in proporzione « assai minore di quella calcolata da Berthelot, e precipita pure « una maggiore quantità di acido fosforico (un po' meno di metà), « per quanto sempre minore ai $^2/_3$ previsti dal detto Autore.

« Saturando 1 mol. di acido fosforico con 1 equivalente di calce « (o di barite) e 1 equivalente di soda (o potassa) non si ha me- « nomamente neanche in questo caso la precipitazione di $^2/_3$ del- « l'acido fosforico e la formazione dei soliti fosfati doppi insolu- « bili contenenti quantità equivalenti di calce o soda. Anche qui « si ha la distribuzione disuguale delle basi nel precipitato e nella « soluzione; in questa infatti vi sono fosfati mono- e bibasici, in « quello bi- e tribasici e in qualche caso anche tetrabasici.

« Finalmente la magnesia ha un comportamento diverso dalla « calce e dalla barite e che varia anche notevolmente coll'alcali « aggiunto, infatti aggiungendo per es. a 1 mol. di acido fosforico « 1 equivalente di Mg e 2 di Na precipita solo Mg, invece aggiun- « gendone 2 di K viene trascurato allo stato insolubile anche por- « zione di quest'alcali.

« Aggiungendo poi 1 solo equivalente di Na o di K al fosfato « monomagnesiaco, l'acido fosforico precipitato è molto minore che « negli altri casi (circa $^1/_6$ della quantità totale) e perciò consi- « derando che il fosfato bimagnesiaco è al pari del bicalcico po- « chissimo solubile e che l'alcali aggiunto sarebbe sufficiente a « precipitarlo, è probabile che ciò debba attribuirsi a fosfati doppi « solubili ».

Pisa, Laboratorio di Chimica Agraria della R. Università, 19 febbraio 1905.

Sui picrati e su altri prodotti d'addizione di composti non saturi.

Nota di G. BRUNI e E. TORNANI

(Giunta il 23 febbraio 1905).

In una Nota pubblicata alcuni mesi or sono [1] furono descritti i composti d'addizione che i fenoli ed eteri fenolici a catena laterale propenilica formano coll'acido picrico. Numerose altre ricerche erano state intraprese; stante la partenza del dott. Tornani

[1] Rendiconti Accad. Lincei, 1904, 2° sem., 184.

da questo laboratorio si espongono qui i risultati sperimentali finora ottenuti, astenendosi per ora completamente da considerazioni o deduzioni teoriche.

Il lavoro viene da me proseguito colla collaborazione del signor L. Ferrari e speriamo di poter presto riferire nuovi fatti che servano a chiarire la teoria della formazione dei composti d'addizione.

G. Bruni.

Indene e s. trinitrobenzolo.

Era già noto il picrato di indene [1]; noi abbiamo trovato che questo idrocarburo si combina anche con altri polinitroderivati.

Il composto coll'1.3.5-trinitrobenzolo si ottiene assai facilmente aggiungendo a freddo alla soluzione eterea del trinitrobenzolo, un eccesso di indene. Lasciando svaporare a freddo si ottengono begli aghi lunghi e ben formati di color giallo citrino che fondono a 101°-102°. All'analisi diedero numeri corrispondenti alla formola: $C_9H_8 . C_6H_3(NO_2)_3$.

Gr. 0,2366 di sostanza diedero 25,5 cm³ di azoto misurati a 11° ed a 758 mm. di pressione:

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{11}O_6N_3$
N =	12,80	12,80

Indene e cloruro di picrile.

Si ottiene esattamente come il composto precedente. Forma cristalli aghiformi assai lunghi di colore giallo citrino i quali fondono e 39°. Corrisponde alla formola: $C_9H_8 . C_6H_2Cl(NO_2)_3$.

Gr. 0,2444 di sostanza diedero 23,8 cm³ di azoto misurati a 13° ed a 764 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{10}O_6N_3Cl$
N =	11,57	11,55

[1] Berichte, XXIII, 3276 (1890).

Isoapiolo e s. trinitrobenzolo.

Si ottiene in soluzione alcoolica sciogliendo a caldo la quantità equimolecolare dei due componenti. Per raffreddamento della soluzione non molto concentrata si ottengono cristalli aghiformi, di aspetto sericeo, di colore aranciato scuro, i quali fondono a 66°-67°.

L'analisi dimostrò che spetta ad essi la formola $\left.\begin{matrix}(CH_2O)_2\\CH_2O_2\end{matrix}\right\}CH.CH=$ $= CH.CH_3 + C_6H_3(NO_2)_3$.

Gr. 0,2049 di sostanza diedero 16,8 cm³ di azoto misurati a 10° e 760 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}O_{10}N_3$
N =	9,8	9,7

Isoapiolo e cloruro di picrile.

Si prepara come il precedente. Forma cristalli aghiformi di un bel rosso splendente, fondenti a 55°-56°. La composizione corrisponde a quella del composto col trinitrobenzolo.

Gr. 0,1828 di sostanza diedero 14,1 cm³ di azoto misurati a 18° e 757 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{16}O_{10}N_3Cl$
N =	8,87	8,8

Isoapiolo d'aneto e s. trinitrobenzolo.

Si ottiene come i precedenti. Si presenta in bellissimi aghi rossi splendenti che fondono a 76°-77°.

Gr. 0,1644 di sostanza diedero 14,4 cm³ di azoto misurati a 20° e 756 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{17}O_{10}N_3$
N =	9,99	9,7

Isoapiolo d'aneto e cloruro di picrile.

Si prepara come i precedenti. Forma bellissimi cristalli aghiformi rossi splendenti i quali fondono a 43°-44°.

Gr. 0,2140 di sostanza diedero 16,3 cm³ di azoto misurati a 12°,5 ed a 762 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{16}O_6N_3Cl$
N =	9,04	8,8

Isomiristicina e cloruro di picrile.

Dobbiamo l'isomiristicina impiegata al nostro amico dott. Enrico Rimini, che vivamente ringraziamo. Il composto si ottiene facilmente dalla soluzione alcoolica in bei prismetti di color rosso carico, assai ben formati e splendenti i quali si fondono a 65°-66°.

La sua composizione corrisponde alla formola: $(CH_2O_2)(CH_3O) . C_6H_2 . C_3H_5 + C_6H_2Cl(NO_2)_3$.

Gr. 0,3783 di sostanza diedero 30,2 cm³ di azoto misurati a 11° e 775 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{14}O_9N_3Cl$
N =	9,71	9,58

Il picrato dell'isomiristicina venne già descritto dal dott. Rimini [1].

Picrato di tolano.

Non si era sperimentato finora se idrocarburi aromatici a catena laterale acetilenica dessero picrati. Noi abbiamo trovato che il tolano dà un picrato ben caratterizzato della composizione: $C_{14}H_{10} . 2C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Questo composto si ottiene mescolando le soluzioni eteree dei due componenti e lasciando evaporare lentamente a freddo. Si

[1]) Gazz. chim. ital., XXXIV, *a*, 298 (1904).

hanno grossi cristalli tabulari giallo-chiari, assai ben formati, che fondono a 111°.

Il composto scaldato ad alta temperatura può esplodere; così in una prima determinazione d'azoto si produsse una esplosione non tanto violenta da rompere la canna da combustione. ndo sia ben diluito con molto ossido di rame pulverulento, si bruciare senza inconveniente.

I. gr. 0,1470 di sostanza diedero 16,2 cm³ di azoto misurati a 12°,6 e 764 mm. di pressione.

II gr. 0,1497 di sostanza diedero 16,6 cm³ di azoto misurati a 14°,3 e 762 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{36}H_{13}O_7N_3$
N =	13,12	13,07	13,25

È questo il primo caso di un idrocarburo che formi un picrato con due molecole di acido picrico.

Picrato di chinone.

Si ottiene mescolando le soluzioni eteree dei due componenti; è bene che sia presente un lieve eccesso di chinone. Per lento svaporamento a freddo si ottengono cristallini abbastanza grossi e ben formati color giallo citrino i quali fondono a 78°-79°.

All'analisi diedero numeri che corrispondono alla formola: $C_6H_4O_2 . C_6H_3(NO_2)_3 . OH$.

Gr. 0,1730 di sostanza diedero 18,4 cm³ di azoto misurati a 16° e 766 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
N =	12,50	12,46

Ottenemmo con varie altre sostanze risultati negativi, cristallizzando i due componenti inalterati gli uni accanto agli altri. È però ovvio che tali risultati negativi non possono mai ritenersi decisivi. Solo un esame completo delle curve di congelamento dei

miscugli di due corpi può rivelarci in modo sicuro se essi formino un composto d'addizione ed in quale rapporto. Noi facciamo ora uso sistematicamente di questo ultimo metodo, pur non trascurando ove si possa, di ottenere i composti col metodo usuale, che permette, ove riesca, di caratterizzarne meglio le proprietà.

Azione dell'etere isosuccinico sopra anilina, p-toluidina e p-ammidofenoli.

Nota di E. COMANDUCCI e R. LOBELLO.

(*Giunta il 24 febbraio 1905*).

Onde portare un contributo agli studi, che da diversi anni il Prof. Piutti da solo e con i suoi allievi, ha fatto sull'azione di acidi bibasici sopra ammine od amminofenoli e come preseguimento dello studio sull'acido ossalico [1], succinico [2] e malonico [3] sull'anilina, toluidina ed amminofenoli, abbiamo studiato l'azione dell'acido isosuccinico sopra dette ammine anche col proposito di ottenere ammidi cicliche con tre atomi di carbonio.

Siccome l'acido isosuccinico, a differenza del malonico, non fornisce col calore un'anidride; ma si scinde facilmente in anidride carbonica ed acido propionico, così adoperammo nelle reazioni il suo etere dietilico potendo così operare anche a temperature elevate (sino a 192°) ed in tubi chiusi (sino a 180°) senza che avvenisse alcuna scomposizione.

Nelle suddette reazioni possono formarsi i seguenti derivati isosuccinici:

I. Diammidi

a) $CH^3 - CH\begin{cases} CO - NHR \\ CO - NHR \end{cases}$

b) $CH^3 - CH\begin{cases} C\begin{cases} NHR \\ NHR \end{cases} \\ CO \end{cases}O$

(1) Castellaneta, G. Ch., 1895, II, 527.
(2) Piutti, G. Ch., 1895, II, 509; Laurent e Gerhardt A, *68*, 27; Menschutkin A., *162*, 235; Bechi B., *12*, 323; Hübner A., *209*, 380; Michael B., *10*, 577.
(3) Castellaneta, G. Ch., 1895, II, 527; Freund B., *17*, 135; Rügheimer B., *17*, 235, Rügheimer ed R. Hoffmann B., *17*, 739.

II. Eteri dell'acido ammico

a) $CH^3 - CH\begin{cases} CO - NHR \\ COOC^2H^5 \end{cases}$

b) $CH^3 - CH\begin{cases} C(OH) = NR \\ COOC^2H^5 \end{cases}$

III. Immidi

$CH^3 - CH\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}NR$

Di questi composti abbiamo preparato le *diammidi* e gli *eteri* degli acidi ammici, dai quali per azione della potassa e dell'acido cloridrico ottenemmo facilmente gli acidi liberi.

La stabilità delle *diammidi* colla potassa parla piuttosto in favore della formola simmetrica, quantunque vi sieno ragioni per escluderla; ma su ciò ci riserviamo con altre esperienze di decidere la questione.

Per gli eteri è più probabile invece la formola enolica I *b*, dando essi una colorazione violetta più o meno intensa quando si trattano le loro soluzioni alcoliche con cloruro ferrico.

Le immidi della formola III non si son potute preparare, nè per azione diretta dell'etere isosuccinico sulle basi, nè per azione del calore sugli eteri e sugli acidi corrispondenti. Col riscaldamento degli eteri si formarono le diammidi e l'isosuccinato dietilico secondo l'equazione:

$$2CH^3 - CH\begin{cases} C(OH)NR \\ COOC^2H^5 \end{cases} =$$

$$= CH^3 - CH\begin{cases} COOC^2H^5 \\ COOC^2H^5 \end{cases} + CH^3 - CH = C^2O^2(NHR)^2$$

mentre cogli acidi si ebbe sviluppo di anidride carbonica e formazione delle propionamidi rispettive.

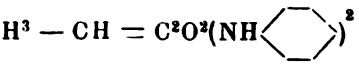
La reazione in tubi chiusi dell'etere isosuccinico sulle basi dà un rendimento maggiore che quello a pressione ordinaria con refrigerante a ricadere, ma noi abbiamo preferito quest'ultimo metodo perchè più comodo.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

Azione dell'anilina sull'etere isosuccinico.

Difenilisosuccindiammide



Si prepara mescolando quantità equimolecolari dei due liquidi reagenti e scaldandoli a 180° in bagno ad acido solforico. Il liquido si colora in giallo aranciato scuro e, dopo raffreddamento, depone una sostanza bianca cristallina che raccolta alla pompa e lavata con poco alcole freddo, si cristallizza dall'alcole.

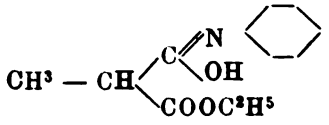
Si presenta sotto forma di scagliette bianche, setacee, splendenti, fusibili a 214°, insolubili in acqua, solubili in acido acetico, quasi insolubili a freddo in cloroformio e benzolo, un poco solubili a caldo.

Con acido nitrico concentrato dà colorazione prima bruna, poi verde; la soluzione alcolica con cloruro ferrico non dà colorazione.

Analisi — gr. 0,139 di sostanza dettero (col metodo Dumas) cc. 13,0 di N alla temperatura di 22° ed alla pressione di 742 mm.

	Trovato	Calcolato per $C^{16}H^{16}O^2N^2$
N %	10,59	10,46

Fenilisosuccinammato mono-etilico



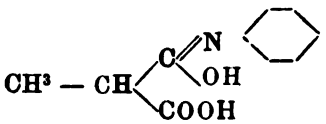
Concentrando nel vuoto le acque madri della diammide precedente, si separa questo etere sotto forma di cristalli bianchi microscopici, fusibili a 173°-174°, più solubili in alcole, ma solubili negli altri solventi della diammide.

Con acido nitrico fumante dà goccioline oleose, rosso-brune; la soluzione alcolica con cloruro ferrico fornisce una soluzione bruno-rosea che per diluizione con acqua diviene violetta e poi cinerea.

Analisi — gr. 0,1422 di sostanza dettero (secondo il metodo Kjeldal) tanta NH^3 da corrispondere a cc. 6,2 di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$ cioè a gr. 0,0087048 di azoto.

	Trovato	Calcolato per $C^{11}H^{15}O^3N$
N %	6,12	6,35

Acido fenilisosuccinammico



Si ottenne trattando l'etere corrispondente colla quantità calcolata di potassa in soluzione acquosa, e poi scomponendo il sale potassico coll'acido cloridrico diluito.

Si presenta sotto forma di polvere bianca cristallina che comincia a fondere a 175° decomponendosi, a 178° rimane in uno stato pastoso e a 180° fonde completamente in un liquido rossastro.

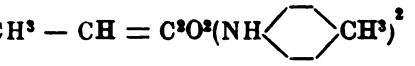
Analisi — gr. 0,1264 di acido (col metodo di Kjeldal) dettero tanta NH^3 da corrispondere a cc. 6,4 di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$, cioè a grammi 0,0089856 di azoto.

	Trovato	Calcolato per $C^{10}H^{11}O^3N$
N %	7,10	7,24

II.

Azione della p-*toluidina sull'etere isosuccinico.*

Di-p-*tolilisosuccindiammide*



Si ottiene mescolando assieme quantità equimolecolari dei prodotti reagenti e scaldando la soluzione gialletta limpida ottenuta a bagno di acido solforico fino alla temperatura di 180°. Dopo raffreddamento si depone un abbondante precipitato cristallino, che si raccoglie alla pompa e si cristallizza dall'alcole.

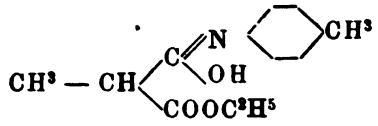
Si presenta in piccoli aghetti setacei, leggerissimi, splendenti e fusibili a 245°. È solubile in alcole ed in acido acetico più a caldo che a freddo, insolubile in acqua, quasi insolubile a freddo e pochissimo a caldo in cloroformio e benzolo.

Coll'acido nitrico fumante dà soluzione ranciata, la quale per aggiunta di acqua precipita in fiocchi gialli. La soluzione alcolica con cloruro ferrico non si colora.

Analisi — gr. 0,1400 di sostanza fornirono (col metodo Dumas) cc. 11,8 di N alla temperatura di 19° ed alla pressione di 742 mm.

	Trovato	Calcolato per $C^{18}H^{20}O^2N^2$
N %	9,78	9,45

p-*tolilisosuccinammato monoetilico*



Si ottiene lasciando a sè le acque madri della diammide corrispondente.

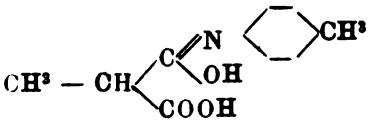
Questa sostanza cristallizza dall'alcole in tavole grosse trasparenti, incolori, fusibili a 85-87°, insolubili in acqua, solubili in alcole, in acido acetico, cloroformio ed in benzolo meglio a caldo

che a freddo. Con acido nitrico fumante ingialliscono e la soluzione alcolica con cloruro ferrico dà intensa colorazione rosso-viola.

Analisi — gr. 0,1512 di sostanza (analizzati col metodo Kjeldal) dettero tanta NH^3 da corrispondere a cc. 5,4 di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$, cioè a gr. 0,0075816 di azoto.

	Trovato	Calcolato per $C^{12}H^{17}O^3N$
N %	5,60	5,97

Acido p-*tolilisosuccinammico*



Si prepara dall'etere suddetto saponificandolo colla quantità calcolata di potassa caustica in soluzione acquosa e precipitando con acido cloridrico diluito.

Sostanza bianca in aghetti fusibili a 145° decomponendosi. In soluzione alcolica con cloruro ferrico dà leggera colorazione rosea.

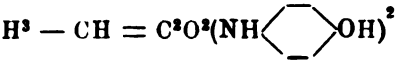
Analisi — gr. 0,2104 di sostanza (col metodo Kjeldal) fornirono tanta NH^3 da neutralizzare cc. 9,8 di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$, pari a gr. 0,0124956 di azoto.

	Trovato	Calcolato per $C^{11}H^{13}O^3N$
N %	6,54	6,78

III.

Azione del p-*ammidofenolo sull'etere isosuccinico.*

Di-p-*ossifenilisosuccindiammide*



Questa sostanza si prepara scaldando a 180° 183° in corrente

ıidride carbonica, quantità equimolecolari di *p*-ammidofenolo ı etere, ben mescolati.

Si ottiene una soluzione completa rosso bruna, che per raffredıento depone una sostanza cristallina grigio-rossastra bruna, la le sciolta con soluzione acquosa bollente di carbonato potassico ltrata, per raffreddamento depone una sostanza poco più bianca. ristallizzata dal benzolo diviene bianco-sporco fusibile a 136°-137°.

Con acido nitrico fumante dà colorazione gialla e con cloruro ·ico niente.

Analisi — gr. 0,2912 di sostanza (col metodo di Kjeldal) det- ı tanta NH^3 da corrispondere a cc. 15 di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$, cioè a 0,071604 di azoto.

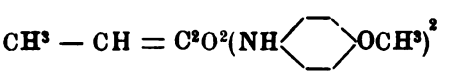
	Trovato	Calcolato per $C^{16}H^{16}O^9N^2$
N %	9,41	9,45

Dal *p*-ammidofenolo col metodo da noi seguito per l'anilina e ,oluidina non si riuscì avere l'etere e quindi neanche l'acido mico.

IV.

Azione della p-*anisidina sull'etere isosuccinico*

Di-p-*metossifenilisosuccindiammide*



Si ottiene scaldando per mezz'ora a 170-175° quantità equimoari dei composti reagenti ben mescolati e poi lasciando rafdare. Dal liquido rosso-scuro si depone così una sostanza vioa cristallina che viene raccolta alla pompa, asciugata fra carta istallizzata dall'alcole.

Si presenta in aghetti bianchi fusibili a 200-201° i quali in soone alcolica con cloruro ferrico dànno lieve colorazione vertra, e con acido nitrico fumante forniscono un liquido colorato

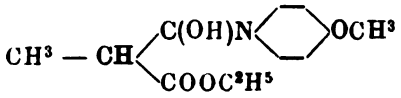
in ranciato, che per aggiunta di acqua precipita in fiocchetti gialli.

È solubile in alcole ed in acido acetico, insolubile a freddo e pochissimo a caldo in benzolo ed in cloroformio, insolubile in acqua.

Analisi — gr. 0,1100 di sostanza (col metodo Dumas) dettero cc. 7,6 di N alla temperatura di 20° ed alla pressione di 744 mm.

	Trovato	Calcolato per $C^{18}H^{20}O^3N^2$
N %	8,91	8,55

p-*metossifenilisosuc. inammato monoetilico*



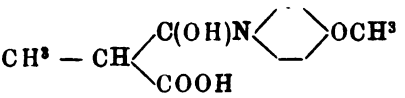
Questa sostanza si separa dalle acque madri alcoliche della preparazione suddetta.

È bianca cristallina fusibile a 112°-114°, la quale con acido nitrico concentrato, con cloruro ferrico e con i solventi organici si comporta come la suddetta diammide.

Analisi — gr. 0,1388 di sostanza dettero (col metodo di Dumas) cc. 4,4 di N alla temperatura di 22° ed alla pressione di 744 mm.

	Trovato	Calcolato per $C^{13}H^{17}O^3N$
N %	5,51	5,59

Acido p-*metossifenilisosuccinammico*



Si ottiene per ebollizione dell'etere etilico corrispondente con soluzione acquosa di carbonato potassico, filtrando ed il liquido precipitando con acido cloridrico diluito.

È un composto bianco cristallino, solubile in acqua ed in acido acetico, pochissimo solubile in benzolo ed in cloroformio, fusibile

a 143° decomponendosi. In soluzione alcolica con cloruro ferrico dà una colorazione giallo rossastra.

Analisi — gr. 0,1074 di sostanza (col metodo di Kjeldal) dettero tanta NH^3 da corrispondere a cc 4,5 di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$, cioè a gr. 0,0075616 di azoto.

	Trovato	Calcolato per $C^{11}H^{13}O^2N$
N %	5,88	6,25

V.

Azione della p-*fenetidina sull'etere isosuccinico.*

Di-p-*etossifenilisosuccindiammide*

$$CH^3 - CH = C^2O^2(NH\langle\bigcirc\rangle OC^2H^5)^2$$

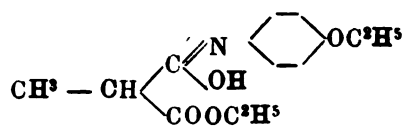
Si prepara scaldando per mezz'ora quantità equimolecolari di *p*-fenetidina e di etere isosuccinico a bagno di acido solforico a 190°-192°. La massa imbrunisce un poco e per raffreddamento depone un'abbondante sostanza *cristallina violacea bruna* la quale si raccoglie alla pompa, si lava con poco alcole e, dopo asciugata fra carta, si cristallizza da questo solvente.

Si presenta in aghetti bianchi lucenti, fusibili a 210°. Con cloruro ferrico, acido nitrico concentrato e con i solventi organici si comporta come le precedenti diammidi.

Analisi — gr. 0,1216 di sostanza dettero (col metodo Dumas) cc. 8,2 di N alla temperatura di 22° ed alla pressione di 746 mm.

	Trovato	Calcolato per $C^{20}H^{24}O^4N^2$
N %	7,59	7,86

p-*etossifenilisosuccinammato monoetilico*



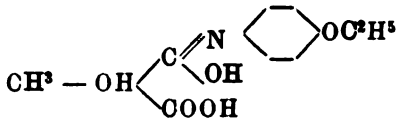
Si ottiene concentrando le acque madri della diammide precedente.

È in piccoli aghetti bianchi fusibili a 125°-126° in liquido violetto. In soluzione alcolica con cloruro ferrico dà colorazione violetta e con acido nitrico concentrato dà dissoluzione aranciata da cui con acqua precipita un nitroderivato in fiocchi gialli.

Analisi — gr. 0,1410 di sostanza dettero (col metodo Dumas) cc. 6,4 di N alla temperatura di 23° ed alla pressione di 758 mm.

	Trovato	Calcolato per $C^{14}H^{19}O^4N$
N %	5,14	5,29

Acido p-*etossifenilisosuccinammico*



Si prepara dall'etere corrispondente per ebollizione con soluzione acquosa di carbonato potassico, filtrando ed al liquido aggiungendo acido cloridrico diluito.

Composto cristallino, bianco setaceo, che fonde a 146°-148° e che con cloruro ferrico dà colorazione ranciata chiara. Solubile in alcole ed in acido acetico, pochissimo in benzolo ed in cloroformio.

Analisi — gr. 0,2279 di sostanza dettero (col metodo Kjeldal) tanta NH^3 da corrispondere a cc. 9,8 di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$ cioè a gr. 0,0137592 di azoto.

	Trovato	Calcolato per $C^{13}H^{18}O^4N$
N %	5,59	5,90

Riuniamo in un'unica tabella i composti isosuccinici descritti nel presente lavoro.

	Diammidi	*Acidi ammidici*	*Eteri ammici*
Con *anilina*	$CH^3-CH=C^2O^2(NH\langle\bigcirc\rangle)^2$ difenilisosuccindiammide F. 214°	$CH^3-CH\langle C(OH):N\langle\bigcirc\rangle COOH$ Acido fenilisosuccinamico F. 178°-180°	$CH^3-CH\langle C(OH):N\langle\bigcirc\rangle COOC^2H^5$ fenilisosuccinammato monoetilico F. 173°-174°
Con *p-toluidina*	$CH^3-CH=C^2O^2(NH\langle\bigcirc\rangle CH^3)^2$ di-p-tolilisosuccindiammide F. 245°	$CH^3-CH\langle C(OH):N\langle\bigcirc\rangle CH^3 COOH$ acido p-tolilisosuccinamico F. 145°	$CH^3-CH\langle C(OH):N\langle\bigcirc\rangle CH^3 COOC^2H^5$ p-tolilisosuccinammato monoetilico F. 85°-87°
Con *p-amidofenolo*	$CH^3-CH=C^2O^2(NH\langle\bigcirc\rangle OH)^2$ di-p-ossifenilisosuccindiammide F. 136°-137°	—	—
Con *p-anisidina*	$CH^3-CH=C^2O^2(NH\langle\bigcirc\rangle OCH^3)^2$ di-p-metossifenilisosuccindiammide F. 200°-201°	$CH^3-CH\langle C(OH):N\langle\bigcirc\rangle OCH^3 COOH$ acido p-metossifenilisosuccinamico F. 143°	$CH^3-CH\langle C(OH):N\langle\bigcirc\rangle OCH^3 COOC^2H^5$ p-metossifenilisosuccinammato monoetilico F. 117°-118°
Con *p-fenetidina*	$CH^3-CH=C^2O^2(NH\langle\bigcirc\rangle OC^2H^5)^2$ di-p-etossifenilisosuccindiammide F. 210°	$CH^3-CH\langle C(OH):N\langle\bigcirc\rangle OC^2H^5 COOH$ acido p-etossifenilisosuccinamico F. 146°-148°	$CH^3-CH\langle C(OH):N\langle\bigcirc\rangle OC^2H^5 COOC^2H^5$ p-etossifenilisosuccinammato monoetilico F. 125°-126°

Napoli, R. Istituto Chimico Farmaceutico e Tossicologico, Dicembre 1904.

Azione del cloruro di solforile sull'indol.

Nota di G. MAZZARA e A. BORGO.

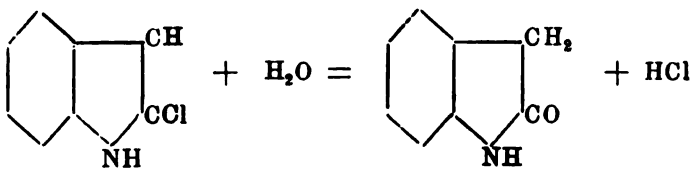
(*Giunta il 28 febbraio 1905*).

Fra i diversi Pr. cloroderivati che la teoria ci lascia prevedere non si conosce che il solo Pr. 2.3-dicloroindol ottenuto da Bayer facendo agire il pentacloruro di fosforo sull'ossindol e sul diossindol (1).

Le ricerche sul monocloropirrol (2) e quelle più recenti sul monoclorometilchetol (3) conducevano ad ammettere più che probabile quasi sicuro che per l'azione di una molecola di cloruro di solforile sull'indol si dovesse generare il derivato monoclorurato. Il fatto però che la maggior parte dei monocloroderivati di parecchie serie di composti organici ci sono ancora ignoti, mentre sono conosciuti quelli superiori di clorurazione, indica chiaramente che le difficoltà nell'ottenerli non dipendono solo dal metodo di preparazione, ma anche dalla natura instabile di questi monoclorocomposti.

È oramai fuori di dubbio che il cloruro di solforile colla sua azione blanda viene a colmare la prima lacuna, ma esso ce li dà ordinariamente in soluzione, in seno alla quale possiamo trasformarli in derivati più stabili; ma quando però si tratta di isolarli, allora la soluzione del problema diventa lunga e laboriosa.

Sembra che il monocloroindol appartenga a questa categoria di derivati, poichè se si tenta di purificarlo, lavandolo prima e distillandolo poscia in una corrente di vapor d'acqua, allora esso si trasforma in ossindol secondo la seguente equazione:



(1) Berichte d. deut. chem. Gesell., 12, 457.

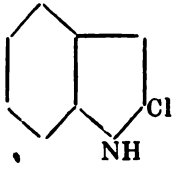
(2) G. Mazzara e A. Borgo. Nuove ricerche sul monocloro-e sul monoclorotribromopirrolo, Gazz. chim. ital., 1905.

(3) G. Mazzara e A. Borgo, L'azione del cloruro di solforile sul α-metilindol, Gazz. chim. ital., 1905.

Noi tenteremo in seguito qualche altra via per averlo puro, cercando di evitare l'impiego dell'acqua, e di cristallizzarlo da un solvente adatto, ma non nascondiamo sin da adesso le difficoltà che all'uopo si presenteranno, tenendo conto che tra i prodotti della reazione, oltre al menzionato monocloroindol, trovansi sostanze resinose, indol inalterato e dicloroindol, sostanze che per la grande solubilità nei solventi ordinari sono di quasi impossibile separazione.

Per queste considerazioni e pel fatto stesso che è nostro principale scopo di vedere pel momento sin dove è estensibile l'applicazione del cloruro di solforile per la preparazione dei cloroderivati, non ci fermiamo a descrivere accuratamente il monocloroindol, e facciamo oggetto di questa nota il suo prodotto di ossidazione.

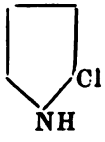
La costituzione del monocloroindol



non si deduce solo dalla sua trasformazione in ossindol, nel quale si ammette che il gruppo chetonico trovisi vicino al gruppo NH, principalmente per la sua genesi dalla ossidazione dell'o-nitrofenil-acetanilide con cloruro stannoso e acido cloridrico [1]

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2\\NH\end{cases}CO + C_6H_5NH_2$$

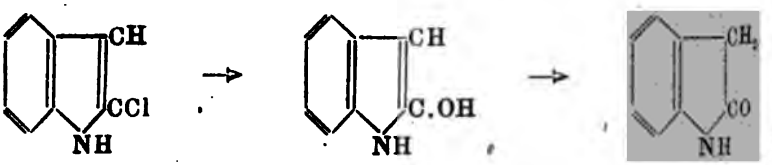
ma si rileva anche dal monocloropirrol



nel quale il cloro occupa la posizione α.

[1] König u. Reissert, Berichte der deut. chem. Gesell., 32, 782.

La trasformazione dei composti indolici in ossindoli non è nuova. È noto che parecchi composti indolici N. sostituiti si possono trasformare nei corrispondenti composti dell'ossindol: così gli acidi N. metilindolcarbonico (1) e N. etilindolcarbonico (2), sottoposti all'azione degli ipocloriti e degli ipobromiti danno N. metildicloro-dibromoossindol, e N. etildicloro-dibromoossindol, così pure l'N metilindolsulfonato sodico (3), bollito con acqua ed acido cloridrico, e l'N. etildibromoossindol (4), con polvere di zinco ed acido cloridrico, danno N. metil, N. etilossindol; ma nel caso del monocloroindol tale trasformazione non è priva d'interesse, poichè esso, non essendo un prodotto di sostituzione imidica, saponificandosi per azione dell'acqua, e sostituendosi coll'atomo di ossigeno l'unico atomo di cloro contenuto nel composto, con una reazione semplice dà nettamente ossindol.



Richiamando ora alla nostra mente i cloroderivati del pirrolo si rileva che quello più clorurato, il pentacloropirrolo, viene decomposto dall'acqua (5); pare che l'opposto avvenga nei cloroderivati dell'indol, essendo quello superiore al monocloro, il dicloroderivato, distillabile in una corrente di vapor d'acqua.

PARTE SPERIMENTALE.

Gr. 5 di indol, sciolti in gr. 200 di etere anidro, vennero trattati goccia a goccia, e agitando, con gr. 7 di cloruro di solforile

(1) Colman. Annalen der Chemie, 248, 115. 116.
(2) Michaelis. u. Robisch, Berichte, 30, 2813. 2814.
(3) Hinsberg u. Rosenzweig. Berichte, 27, 3257.
(4) Michaelis, u. Robisch. Berichte, 30, 2814.
(5) Anschütz. u. Scroeter, Annalen d. Chemie, 295, 82. G. Mazzara, Azione del cloruro di solforile sul pirrolo, Gazz. chim. ital., 32, II, 28.

(molecola per molecola), mantenendo la soluzione completamente al riparo dell'umidità, e alla temperatura del ghiaccio fondente.

Man mano che il cloruro di solforile arrivava nella soluzione si osservò un intorbidamento, che procedendo verso la fine dell'operazione produsse un leggiero deposito di sostanza gialla; però quando dopo circa due ore la soluzione eterea venne sbattuta in un imbuto a robinetto con ghiaccio pesto, questo precipitato scomparve.

Separata l'acqua si distillò l'etere, che lasciò un residuo cristallino giallo-arancio; dopo l'aggiunta di un po' d'acqua, quest'ultimo venne sottoposto alla distillazione in corrente di vapore. La sostanza trasportata venne raccolta in due porzioni, le quali, filtrate ed asciugate, si cristallizzarono separatamente dall'etere di petrolio.

La prima, in peso gr. 0,25, si separa in grandi scaglie bianche, con una leggiera « nuance » violetta, e fonde a 65° con decomposizione.

Si scioglie a freddo nell'acido solforico concentrato, colorandolo prima in giallo e poscia in verde-cromo; coll'aggiunta di acqua si ha un precipitato verdastro. Nella potassa diluita si scioglie solo parzialmente, lasciando come residuo delle pagliette, che probabilmente sono di indol rimasto inalterato.

L'odore di questa sostanza è simile a quello dello scatolo e del dicloroindol, e i suoi vapori tingono in rosso una scheggia di abete umettata con acido cloridrico.

Sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,2154 di sostanza diedero gr. 0,2967 di AgCl.

che in rapporto centesimale danno:

$$\text{Cloro} = 34{,}00.$$

La teoria per la formola $C_8H_5Cl_2N$ richiede su cento parti:

$$\text{Cloro} = 38{,}17.$$

Questo risultato conferma che la sostanza analizzata contiene del dicloroindol misto a indol inalterato.

La seconda porzione, in peso gr. 0,4, è completamente solubile in potassa diluita, e cristallizza dall'acqua in squamette fusibili attorno a 105°.

Quantunque il punto di fusione di questa sostanza sia molto vicino a quello del dicloroindol, pure essa si è dimostrata, come risulta dalle seguenti analisi, impura di sostanze più clorurate.

Infatti gr. 0,1973 di sostanza diedero gr. 0,3315 di AgCl.

In rapporto centesimale si ha:

Cloro = 42,07.

Il liquido rimasto nel pallone della distillazione col vapor d'acqua dopo il raffreddamento separò dei cristalli in forma di lunghi aghi. Per separarli dalla sostanza resinosa il tutto venne trattato con potassa diluita fino a reazione fortemente alcalina. Si filtrò, e il liquido filtrato, acidificato con acido solforico, separò una sostanza fioccosa che si estrasse con etere. L'estratto etereo svaporato lasciò un residuo giallastro, in peso gr. 2,5, che venne purificato cristallizzandolo alcune volte dall'etere di petrolio bollente, nel quale si scioglie per prolungata ebollizione in apparecchio a ricadere.

Col raffreddamento della soluzione si separano dei lunghi aghi e dei prismi che all'apparenza sembrano diversi: però tanto gli uni come gli altri presentano un egual punto di fusione, che è a 125°.

Questo punto di fusione si allontana di cinque gradi in più da quello dato per l'ossindol da Bayer e Knop (1), e da König e Reissert (2), che lo determinarono sul composto cristallizzato dall'acqua, nella quale lentamente si ossida, mentre noi, cristallizzandolo dall'etere di petrolio, abbiamo completamente evitata l'azione dell'umidità, e perciò l'abbiamo ottenuto allo stato più puro. Per meglio confermare l'identità di questo composto, lo abbiamo trasformato nel derivato acetilico.

A tale scopo gr. 1 di ossindol vennero trattati con gr. 2 di anidride acetica, in un palloncino con apparecchio a ricadere, e ri-

(1) Annalen d. Chemie, 140, 29.
(2) Berichte, 32, 793.

caldati a 140° per circa sei ore. Il prodotto della reazione, che col affreddamento si rapprende in una massa cristallina, venne libe-ato dall'eccesso di anidride acetica lavandolo con poco alcool, e ristallizzato quindi ripetute volte dall'acqua. Si ottiene così il rodotto puro, sotto forma di lunghi aghi setacei e lucenti, che ondono, come l'acetossindol descritto da Suida [1], a 126° quando ono semplicemente asciugati fra carta, ma seccati nel vuoto sul-'acido solforico fondono a 127,5°.

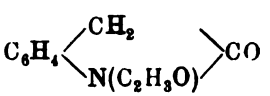
All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3955 di sostanza diedero gr. 0,1893 di acqua e gr. 0,9977 li anidride carbonica.

In rapporti centesimali si ha:

C	H
68,79	5,30

La teoria per la formola:

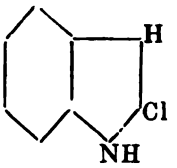


richiede su cento parti:

C	H
68,57	5,14

Se si tiene conto delle proprietà chimiche del dicloroindol, che on viene decomposto dall'acqua bollente, se si tiene conto che ell'azione di una molecola di cloruro di solforile sopra il pirrolo l il metilchetolo si forma il composto monoclorurato, se si tiene fine conto che l'atomo di cloro agendo sul pirrolo va a sostituire ttomo di idrogeno sito in posizione α siamo costretti ad ammet-re che l'ossindol non può derivare che dall'azione dell'acqua so-a un monocloroindol della seguente formola:

[1] Berichte, 12, 1327.



e che esso si formi secondo l'equazione sopra esposta.

La grande mobilità dell'atomo di cloro nel cloroindol, che può dare origine a importanti trasformazioni, e che potrebbe forse anche spiegare la facile decomponibilità del monocloro e del dicloropirrolo, ambedue prodotti α-sostituiti, non ci farà abbandonare questo campo di ricerche.

Parma, Istituto di Chimica 26 Febbraio 1905.

Azione del bromo sul cloroindol e del cloruro di solforile sullo scatol.

Nota di G. MAZZARA e A. BORGO.

(Giunta il 16 marzo 1905).

I. *Azione del bromo sul cloroindol.*

In una precedente comunicazione, intorno all'azione del cloruro di solforile sull'indol [1], abbiamo dimostrato che per l'azione di una molecola di cloruro acido sopra l'indol si ottiene un prodotto che, trattato con acqua, dà ossindol.

Diverse considerazioni, tra cui principalmente il modo di comportarsi del pirrolo e del metilchetol di fronte ad una molecola di cloruro di solforile, ci portarono ad ammettere che l'ossindol provenisse dalla saponificazione del monocloroindol.

Per dimostrare che la nostra supposizione non era infondata, abbiamo creduto opportuno di identificare il monocloroindol. Fra i diversi metodi che all'uopo si presentano, abbiamo scelto quello

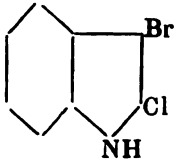
[1] G. Mazzara e A. Borgo, Azione del cloruro di solforile sull'indol, Gazz. chim. ital., XXXV, parte I.

che, nel caso dei derivati inferiori di clorurazione del pirrolo, ha dato ottimi risultati; cioè a dire di trasformare il cloroindol, in seno stesso della soluzione eterea in cui si forma, in clorobromoindol, composto che avendo i due atomi di idrogeno metinici sostituiti, al pari del dicloroindol, del metilclorochetol, avrebbe dovuto essere stabile.

Le esperienze che fanno oggetto di questa comunicazione confermano pienamente che l'ossindol. precedentemente descritto, proviene dalla saponificazione del monocloroindol, che si forma per l'azione di una molecola di cloruro di solforile sull'indol.

PARTE SPERIMENTALE.

Pr. 2.3.clorobromoindol



In una soluzione di gr. 5 di indol in gr. 200 di etere assoluto, mantenuta alla temperatura del ghiaccio fondente e continuamente agitata, si fecero cadere goccia a goccia circa gr. 6 di cloruro di solforile, quantità corrispondente a una molecola.

Sulla stessa soluzione, dopo due ore di riposo, si fecero agire gr. 6 di bromo (una molecola) facendolo arrivare lentamente in vapore mediante una corrente di anidride carbonica secca.

Dopo una notte il prodotto della reazione venne sbattuto con neve in un imbuto a robinetto, e, dopo la separazione dell'acqua, asciugato perfettamente su cloruro di calcio. Si distillò quindi a bagno-maria la maggior parte dell'etere, che fu poscia completamente scacciato a freddo in corrente d'aria.

Il residuo cristallino giallo chiaro, così ottenuto, si purificò mediante alcune cristallizzazioni dall'etere di petrolio bollente, dalle cui soluzioni si separò sotto forma di grandi scaglie lucenti di color bianco tendente leggermente al giallo.

Questo composto, col riscaldamento, incomincia a imbrunire

attorno a 85° e si rammollisce a 92°, decomponendosi istantaneamente con sviluppo di sostanze gassose.

Esso è quasi insolubile nell'acqua fredda, pochissimo in quella bollente; nella potassa diluita si scioglie lentamente a freddo. Così pure si scioglie nell'acido solforico concentrato, colorandolo in verde intenso e con sviluppo di vapori acidi.

L'odore di questa sostanza è più acuto di quello dell'indol, e ricorda lontanamente, quantunque non sia disaggradevole, quello dello scatol.

All'analisi si sono ottenuti i seguenti risultati:

Gr. 0,3864 di sostanza diedero gr. 0,5626 di miscuglio di cloruro e bromuro d'argento. Se si considera il miscuglio come formato da quantità equimolecolari dei due composti alogenati suddetti si ha in rapporti centesimali:

Cl	Br
15,57	35,11

La teoria per la formola C_8H_5ClBrN richiede su 100 parti:

Cl	Br
15,40	34,70

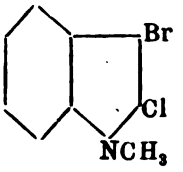
Gr. 0,5486 di miscuglio, riscaldati in corrente di cloro, perdettero gr. 0,0717 che danno su cento parti:

Perdita . . . . . = 13,07

Teoricamente un miscuglio equimolecolare di AgCl e AgBr dovrebbe dare su cento parti:

Perdita . . . . . = 13,42

Pr. 1.2.3.metilclorobromoindol



Gr. 3 di clorobromoindol vennero sciolti in circa gr. 15 di alcool metilico e trattati con gr. 1 di potassa in soluzione alcoolica e gr. 2,5 di ioduro di metile. La soluzione, riscaldata per circa un quarto d'ora a bagno-maria, lasciò depositare prima una sostanza cristallina, eppoi, col raffreddamento, si rapprese in una massa di minutissimi aghetti. Il tutto venne liberato per distillazione della maggior parte dell'alcool metilico ed indi sottoposta alla distillazione col vapor d'acqua.

Passò una sostanza oleosa che si raccolse in grosse goccie al fondo dei collettori, e che col raffreddamento si rapprese in una sostanza solida, giallastra, di aspetto cristallino. Questa sostanza venne separata dall'acqua, nella quale è quasi completamente insolubile, e cristallizzata dall'alcool diluito bollente.

Col raffreddamento si separano così dei sottili aghetti bianchi, dalla lucentezza sericea, che fondono a 59°. Questo punto di fusione coincide con quello del Pr. 1.2.3.metildicloroindol (1).

Il metilclorobromoindol si scioglie a freddo nell'acido solforico concentrato, colorando il liquido acido in giallo, che dopo un certo tempo passa al verde.

L'analisi di questo composto ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3341 di sostanza diedero gr. 0,4626 di AgCl + AgBr.

Considerando il miscuglio come di una molecola di AgCl per una molecola di AgBr, si ha su cento parti:

Cl	Br
14,81	33,41

(1) A. Bayer, Berichte d. deut. Chem. Gesell., 15, 775.

La teoria per la formola $C_8H_4ClBrNCH_3$ richiede su 100 parti:

Cl	Br
14,51	32,72

Gr. 0,4514 di miscuglio, scaldati in corrente di cloro, perdettero gr. 0,0595, cioè in 100 parti:

Perdita . . . . . = 13,18

Un miscuglio molecola per molecola di AgCl e AgBr dovrebbe teoricamente dare su 100 parti:

Perdita . . . . . = 13,42

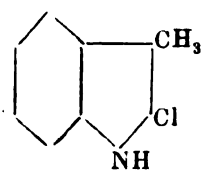
La trasformazione del monocloroindol in ossindol, la costituzione dei composti alogenati del pirrolo ci portano ad ammettere pel clorobromoindol e pel suo derivato metilico le soprasegnate formole di struttura.

II. *Azione del cloruro di solfo ile sullo scatolo.*

Per l'azione di una molecola di cloruro di solforile sull'indol [1] e sul metilchetolo [2] siamo riusciti ad ottenere i corrispondenti monocloroderivati, che abbiamo descritti nelle precedenti comunicazioni. Collo stesso processo abbiamo ottenuto anche il monocloroderivato del β metilindol.

PARTE SPERIMENTALE.

Pr. 2.3.clorometilindol



[1] G. Mazzara e A. Borgo, Azione del cloruro di solforile sull'indol, Gazz. chim. ital., XXXV. parte I.

[2] G. Mazzara e A. Borgo, L'azione del cloruro di solforile sul α-metilindol, Gazz. chim. ital., XXXV, parte I.

Sopra gr. 5 di scatolo, sciolti in gr. 200 di etere assoluto, si fecero agire circa gr. 6 di cloruro di solforile. Il cloruro acido venne fatto sgocciolare nella soluzione raffreddata a 0°. Dopo due ore il prodotto della clorurazione fu trattato dapprima con ghiaccio ed indi liberato dall'etere mediante distillazione a bagno-maria. Il residuo, distillato in una corrente di vapor d'acqua, lasciò passare una sostanza oleosa, che tosto si rapprese, anche nel tubo del refrigerante, in pagliette bianche e splendenti. La sostanza cristallina, separata dal liquido ed asciugata fra carta, si sciolse nell'etere di petrolio bollente. dal quale, col raffreddamento, si separò in piccolissime pagliette bianche, che dopo parecchie ore, anche in presenza del liquido, assunsero una colorazione gialla. Questi cristalli, separati per filtrazione dalla parte liquida, danno un filtrato dapprima incoloro, ma che dopo qualche tempo diventa giallo.

Il punto di fusione della sostanza che passa alla distillazione col vapor d'acqua è 112°, e lo stesso punto di fusione presentano le pagliette gialle che si separano dall'etere di petrolio.

La sostanza gialla ridistillata in una corrente di vapor d'acqua acquista i caratteri primitivi.

Il monocloro-β-metilindol ha odore molto acuto, ma meno disaggradevole dello scatol, anzi piuttosto grato. È poco solubile nell'acqua calda, insolubile in quella fredda. Al pari del monoclorometilchetolo esso non si scioglie a freddo nella soluzione di idrato potassico al 10 %.

La sostanza si scioglie a freddo nell'acido solforico concentrato, impartendo al liquido una debole colorazione gialla e senza apparente sviluppo di vapori acidi.

All'analisi ci ha fornito i seguenti risultati:

Gr. 0,3193 di sostanza diedero gr. 0,2790 di cloruro d'argento.

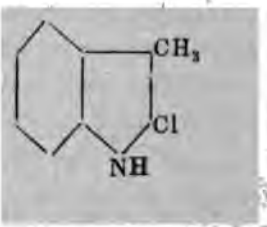
Vale a dire su 100 parti:

Cloro . . . . . = 21,54

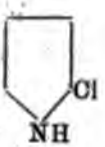
La teoria per $C_8H_4Cl(CH_3)NH$ richiede su cento parti:

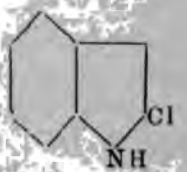
Cloro. . . . . = 21,45

A questo composto diamo la formola di struttura:



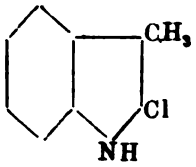
perchè il cloro, entrando nel pirrolo e nell'indolo ne occupa la posizione α.

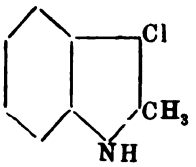


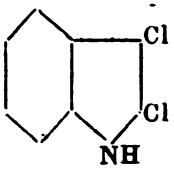


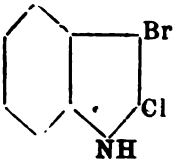
Paragonando i punti di fusione del metilchetol, dello scatol e dei corrispondenti monocloroderivati, si osserva che questi ultimi fondono a temperature più elevate, e precisamente il clorometilchetol 39° gradi al disopra del α-metilindol ed il cloroscatol 17° gradi al disopra del β-metilindol.

Con questa nota abbiamo terminato lo studio dell'azione di una molecola di cloruro di solforile sull'indol e sui suoi due derivati metilpirrolici. Da questo studio comparativo si rileva un fatto assai interessante, e cioè a dire che il solo cloroderivato che venga saponificato dall'acqua è il cloroindol, quello che ha ancora un atomo di idrogeno metinico libero; quando poi quest'ultimo venga sostituito o dal gruppo CH_3 o dal Cl o dal Br, allora si passa a composti pirrolici bisostituiti che non vengono decomposti dall'acqua.









Da queste ricerche emerge che la natura fenolica del pirrolo si manifesta anche nei suoi composti di condensazione col nucleo benzoico.

Non mancheremo di rendere quanto prima di pubblica ragione i risultati delle esperienze che intraprenderemo nell'intento di conoscere i limiti di clorurazione di questi composti mediante il cloruro di solforile, non perdendo nello stesso tempo di vista le trasformazioni che la instabilità del cloroindol ci lascia prevedere.

Prima di terminare dobbiamo porgere vive grazie al Professore Plancher per averci fornito lo scatol occorrente per queste ricerche.

Parma, Istituto di Chimica, marzo 1905.

A proposito di un recente lavoro di M. Blondel.

Nota di I. BELLUCCI.

Per studi che ho compiuti negli ultimi tempi sono stato condotto ad interpretare alcuni platinati da me ottenuti secondo il tipo $[Pt(OH)^6]X'_2$. Con ricerche successive, compiute in unione col Dott. Parravano, sono giunto ad estendere questo nuovo tipo di ossisali anche allo Sn^{IV} ed al Pb^{IV}, assegnando un'analoga costituzione $[Sn(OH)^6]X'_2$ e $[Pb(OH)^6]X'_2$ agli stannati ed ai piombati già ottenuti dal Fremy, ma finora interpretati come $SnO^3X'_2, 3H^2O$ e $PbO^3X'_2, 3H^2O$.

Fino ad oggi questi nostri lavori hanno trovato il consenso generale dei chimici, e le prove molto numerose e decisive già addotte a dimostrare l'esistenza di questo nuovo tipo di ossisali, col ricevere tuttora nuovo vigore dalle ricerche che vengono estendendosi su questo argomento, ci hanno persuaso e ci persuadono sempre più, insieme all'assentimento di illustri inorganici [1], della giustezza delle nostre deduzioni.

Senonchè nell'ultimo numero degli « Annales de chimie et de physique » (fascic. del Settembre) compare il sig. M. Blondel con

[1] Ricordo soltanto tra quelli che hanno accettato pubblicamente le mie conclusioni :

L. Wöhler che in un suo recente accurato lavoro sugli ossidi del platino (Zeitschr. anorg. Chem., *10*, 423, 1904) ha completamente accettato la costituzione dell'acido platinico secondo la formola $[Pt(OH)^6]H^2$ ed a proposito della preparazione di questo composto a pag. 434 così si esprime : « Es wird demnach Platinchlorid mit reinem $^2/_1$-n. Natron im Ueberschuss einige Zeit gekocht, zur Umwandlung von $PtCl^{6''}$ in $Pt(OH)^{6''}$, worauf durch Neutralisation der kalten Lösung mit Essigsäure das säureähnliche Platindioxydhydrat, $Pt(OH)^6H^2$, sich ausfällen läsft ». Ed altrove, a pag. 429, chiama i platinati $Pt(OH)^6X'_2$ da me ottenuti « nach Bellucci wohlcharakterisierten Salzen ».

P. Pfeiffer, il valoroso collaboratore del Prof. Werner, in un recentissimo lavoro comparso nel fascicolo del Berichte del Giugno scorso non solo condivide le nostre interpretazioni, ma si è posto a lavorare sullo stesso argomento, studiando alcuni prodotti di idrolisi ed alcoolisi del cloruro e del bromuro stannico. Così si esprime a pagina 2469 : « Die Versuche zur Hydrolyse und Alkoholyse der Zinnhalogenide werden fortgesetzt. Ferner soll noch näher untersucht werden, ob die aufgefundenen hydrolytischen Spaltungsproducte in Beziehung stehen zu der Säure $\left[Sn\begin{matrix}Cl^2\\(OH)^2\end{matrix}\right]H^2$, die ein Uebergangsglied darstellen würde zwischen der Zinnchlorwasserstoffsäure $[SnCl^6]H^2$ und der Zinnsaure, die nach den schönen Arbeiten von Bellucci und Parravano als $[Sn(OH)^6]H^2$ aufzufassen ist ».

delle « *Recherches sur quelques combinaisons du platine* » (eseguite nel Laboratorio di mineralogia della Facoltà di Scienze di Parigi), suddivise in cinque capitoli, il primo dei quali è dedicato agli idrati platinici ed all'azione degli alcali sugli idrati platinici.

Per quanto il sig. Blondel non modifichi per nulla le questioni di fatto da me esposte, ma aggiunga semplicemente qualche variante alle mie interpretazioni, sulle prime era sorto in me il legittimo desiderio di rispondergli confutandone le argomentazioni, e troppo facile, per quanto lungo e noioso, sarebbe stato il mio compito. Essendo giunto però, con uno sforzo non lieve di volontà, a leggere intiera la nota del sig. Blondel, ed anche quei capitoli che non hanno relazione con le mie ricerche, mi sono convinto che avrei fatto opera superflua.

È necessario notare che il sig. Blondel ha lavorato con la scorta dei consigli del sig. G. Wyrouboff ed è naturalmente accanito sostenitore di una certa teoria emessa da questi, e finora pare da nessuno ricordata, la quale principalmente ha per proposito di attribuire ai composti della chimica minerale le stesse funzioni caratteristiche della chimica organica. « Pourquoi les composés métalliques ne posséderaient-ils pas les fonctions que la chimie du carbonne nous a fait connaître, pourquoi n'y rencontrerait-on pas des alcools, des aldéhydes, des éthers, des phénols, des amides, des nitriles? Comment expliquerons-nous les corps « complexes » de plus en plus nombreux si nous ne faisons pas intervenir ces fonctions? ».

Così parla il sig. Wyrouboff in una sua memoria [1], mentre dallo studio profondo dei composti ossalici e solforici dell'ossido di cromo egli è condotto a concepire i sali metallici sotto un aspetto del tutto differente da quello che attualmente e da per tutto vige.

Secondo Wyrouboff sarebbero *sali normali* quelli che si formano per l'unione dell'idrato con l'acido senza eliminazione di acqua; al contrario *sali anormali o complessi* quelli che si formano con eliminazione di acqua. I *composti basici* egli poi li attribuisce ad un fenomeno di polimerizzazione dell'idrato con o senza eliminazione di acqua; per questa polimerizzazione l'ossido cambia

[1] Bull. Soc. Chim. [3] 27, 670, 1902.

di valenza e può così dare, con deboli quantità di acido, dei composti neutri od anche acidi. Tutti quegli idrati metallici che nella precipitazione trascinano con sè tenacemente piccole quantità di alcali o di acido sarebbero dei grossi composti polimeri, giungendo a questo modo fino al limite dei colloidi con un numero stragrande di molecole di idrato metallico ed uno piccolissimo di molecole di acido o di base.

È purtroppo, come vedremo, questa ossessione dei polimeri che devia dalla retta strada i ragionamenti del sig. Blondel.

Questi infatti dopo aver ripreparato i platinati di sodio e di potassio, già da me ottenuti, confermando i miei risultati analitici, comincia col chiamarli *normali*. E' una semplice questione di nomi: ammette con ciò come è in realtà che non vi è stata eliminazione di acqua (ed infatti $Pt(OH)^4+2KOH=[Pt(OH)^6]K^2$); siamo d'accordo. Ma stabilito di chiamarli così vediamo, adoperando le stesse sue parole, in quale contraddizione cade il sig. Blondel: « Ils sont trés solubles dans l'eau, et leurs solutions précipitent de l'hydrate platinique quand on les traite par un acide étendu. Ce sont donc bien de sels *normaux* et non des composés complexes; leur formule de constitution doit être:

$$Pt(OH)^4, 2(KOH) = PtO^2, K^2O, 3H^2O$$

E poco più oltre « Chauffés a 110°, ces composés *ne perdent pas d'eau*, mais ils deviennent insolubles et plus difficilement attaquables par les acides. Leur composition n'a pas changé, mais leur constitution est devenue *complexe* $Pt(OH)^6K^2$ et analogue à celle de l'oxyde platinique sec $Pt(OH)^6H^2$ ».

Dunque, mentre stando alle definizioni date i sali anormali o complessi sarebbero soltanto quelli che si formano per eliminazione di acqua, il platinato di potassio per il sig. Blondel diverrebbe complesso *senza eliminazione di acqua*, soltanto per una trasformazione intramolecolare del platinato normale. Ma se il sig. Blondel vuol fare accettare la sua nomenclatura cominci per lo meno a rispettarla egli stesso per primo.

Del resto chi autorizza il sig. Blondel a scrivere in una prima fase la formola del platinato $Pt(OH)^4, 2(KOH)$ e non $[Pt(OH)^6]K^2$, quando

io ho dimostrato che nella soluzione del platinato *appena formatosi* esiste l'anione $[Pt(OH)^6]''$ che passa inalterato nei numerosi doppi scambi con le soluzioni metalliche? E notisi poi che l'A. non vuol dare alla formola $Pt(OH)^4, 2(KOH)$ il valore di una qualunque rappresentazione dualistica, ma le attribuisce il valore di una vera formola di costituzione. Ma su quale base sperimentale la fonda?

E così il sig. Blondel, come riprepara i platinati, riprepara anche l'acido platinico, facendo astrazione dalla estesa e recente letteratura in proposito, e dà a questo acido la costituzione

$$Pt(OH)^4, 2H^2O$$

quando è preparato di fresco e si scioglie negli acidi; però quando con l'essiccamento all'aria ha perduto un po' della sua facile solubilità negli acidi, la costituzione di esso diventerebbe

$$Pt(OH)^6H^2$$

rimanendo *costante* il suo grado di idratazione.

A parte la domanda di come faccia il sig. Blondel a cavar fuori queste differenziazioni di costituzione, trovasi tutto ciò in perfetta contradizione con i risultati sperimentali trovati da me e dal Wöhler, di cui il sig. Blondel pur dimostra di conoscere le rispettive note. L'acido platinico $[Pt(OH)^6]H^2$ *anche seccato all'aria* vien perdendo a poco a poco acqua e da questa perdita di acqua deriva unicamente la sua diminuita solubilità negli alcali e negli acidi, diminuzione che cresce in modo manifesto proporzionalmente alla perdita di acqua, seguendo nè più nè meno il fenomeno analogo, già preso in considerazione fra gli altri dall' Hantzsch [1], e che si verifica per molti idrati metallici.

Ma andando di questo passo sarebbe impossibile seguire il sig. Blondel nelle sue argomentazioni. Contentiamoci perciò di soffermarci qua e là nella sua nota, offrendo quel che vi si rinviene di più interessante.

[1] Zeitschr. anorg. Chem., *30*, 398.

E' bene anzitutto rilevare che il sig. Blondel a pag. 83 assegna incidentalmente all'ossido di ferro colloidale la formola:

$$(Fe^2O^3)^n, 4HCl.$$

Cosa voglia significare quel coefficente 4 di fronte all' *n* espo-
e, non si riesce proprio a comprendere.

Così pure sarebbe bene sapere dal sig. Blondel chi ha risolto la questione dell'acido metastannico secondo la formola:

$$(SnO^2)^5, 5H^2O$$

per lui così ben definita da permettergli di assegnare un'analoga stituzione ad alcuni composti del platino, cioè ad un *acido metaplatinico* la formola:

$$(PtO^2)^5, 10H^2O$$

ai rispettivi sali, i metaplatinati, quella: $(PtO^2)^5, Na^2O, 9H^2O$, paragonabili anche essi ai metastannati $(SnO^2)^5, Na^2O, 4H^2O$. Questi nuovi sali del platino il sig. Blondel li ottiene nel miglior modo ponendo a dializzare il platinato di potassio $[Pt(OH)^6]K^2$: primo esempio questo che la dialisi si arresti a dei rapporti stechiometrici invariabili, su cui poter basare l'esistenza di un composto così definito. Eppure si dovrebbe supporre che spingendo a lungo la dialisi si riuscisse ad ottenere un composto del tutto esente di alcali o di acido, a giungere fino alla formazione del ghelo.

E così il sig. Blondel prosegue nei capitoli successivi preparando fra l'altro un solfato platinico $PtO^2, SO^3, 4H^2O$ al quale assegna, non si sa in base a quali prove sperimentali, la costituzione:

$$Pt(OH)^4, SO^4H^2 + H^2O$$

Andando innanzi troviamo un acido sesquiossiplatisolforico di questa formola:

$$Pt^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2 + 11, 5H^2O$$

riferibile cioè al sesquiossido di platino, e che serve perciò al Blondel per rimettere nuovamente in vita la forma trivalente del platino.

Per dare ancora un esempio dei ragionamenti e delle considerazioni veramente *anormali* del sig. Blondel riportiamo questo brano che si legge nelle ultime pagine della sua nota. Avendo egli trovato per un platossalato acido la formola bruta:

$$3[Pt(C^2O^4)^2K^2] + Pt(C^2O^4)^2H^2,$$

senza suffragare il suo asserto con prove sperimentali, si sbizzarrisce con la sua fantasia ad immaginare delle formole di costituzione per questo composto e dice: « *Si l'on veut* représenter le sel:

$$3[Pt(C^2O^4)^2K^2] + Pt(C^2O^4)^2H^2$$

par une formule globale, il est nécessaire de doubler celle de l'acide platoxalique:

$$2Pt(C^2O^4)^2H^2 = Pt^2(C^2O^4)^4H^4 \quad \text{o} \quad Pt^2(C^2O^3)^4(OH)^4$$

par suite l'hydrate platineux devrait avoir pour formule:

$$Pt^2(OH)^4 \quad \text{e non} \quad Pt(OH)^2$$

cette interprétation est justifiée par la proprieté que possède l'hydrate platineux de se transformer en platine et en chlorure platinique, lorsqu'on le traite par l'acide chlorydrique. L'acide platoxalique étant $Pt^2(C^2O^3)^4(OH)^4$, le sel précédemment obtenu sera $Pt^2(C^2O^3)^4(OK)^3(OH)$; on est ainsi conduit à admettre que dans la molécule de l'acide platoxalique il y a un hydroxyle dont la fonction est différente de celle des trois autres ».

Ma basti a questo punto con tali ragionamenti che possono sembrare degli abili esercizi di fantasia, ma non possono certamente avere la pretesa di convincere. Per quanto la variante aggiunta alle mie interpretazioni sia del tutto illogica e quindi da

non tenersi in conto, ho creduto opportuno di non lasciar passare completamente inosservata questa nota del sig. Blondel soltanto per l'incolumità storica dei composti del platino.

Non saprei invero concludere meglio che applicando alle considerazioni del sig. Blondel quelle parole che lo stesso Wyrouboff scriveva, parlando delle sue nuove teorie « On a fait bien des hypothèses sans grand résultat jusqu'ici, et donné des formules plus ou moins compliquées qui sont de théorie pure, car elles ne sont basées sur aucune réaction précise, sur aucune propriété caractéristique ».

Direttore responsabile

Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

Sulle condizioni di esistenza dei sali doppi $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 8H_2O$ e $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$. Loro correlazione coi corrispondenti solfati delle terre rare.

Nota di L. MARINO.

Le esperienze riferite nella presente Nota facevan parte di un lavoro, il quale aveva lo scopo di mostrare se i solfati delle terre rare potevano o no ritenersi quali veri e proprii sali complessi, lavoro che non ho in questa direzione continuato perchè come già accennavo in una mia Nota sugli allumi di iridio [1], il prof. Brauner [2] pubblicava insieme a Picek un lavoro sui solfati acidi delle terre rare e se ne riserbava lo studio anche dal punto di vista chimico-fisico. La mia ricerca tendeva a stabilire se le terre rare non davano allumi per l'originarsi di un acido complesso ovvero a causa dei diversi rapporti di solubilità esistenti fra i sali doppi ordinariamente ottenuti e quelli probabili con 24 molecole di acqua. A tali considerazioni ero stato portato dal fatto che, nei tentativi per la preparazione dell'allume di iridio da un liquido che per due mesi era rimasto completamente limpido, a causa di un piccolo eccesso di acido solforico, ottenni un bel giorno per neutralizzazione dell'acido con carbonato di cesio dei piccoli cristalli giallo-verdastri corrispondenti alla formola $Ir_2(SO_4)_3 . 3Cs_2SO_4$, complesso che si suole ottenere quando il sesquiossido o il sesquicloruro di iridio si fonde con bisolfato di cesio. Se ora ricordiamo i metalli che formano sesquisolfati, ma non danno allumi o li danno difficilmente, troviamo che in questi casi sopratutto due serie di sali si originano di preferenza: uno del tipo $R_2(SO_4)_3M_2SO_4 + 8H_2O$ e l'altro del tipo $R_2(SO_4)_3 . 3M_2SO_4$. In quest'ultimo caso quasi sempre il sesquisolfato semplice cristallizza con 8 molec. di acqua, specialmente quando predomina il carattere basico del sesquiossido, come nel gruppo delle terre rare. Così troviamo per l'erbio, $Er_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, $Er_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$; $Er_2(SO_4)_3.3K_2SO_4$; $Er_2(SeO_4)_3 + 8H_2O$ e $Er_2(SeO_4)_3.K^2SeO_4 + 8H_2O$;

(1) Marino, Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 42, 213 (1904).
(2) Brauner-Picek, Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 38 (1904) 322.

per l'itterbio $Yb_2(SO_4)_3 + 8H_2O$; per lo scandio $Sc_2(SO_4)_3$ e $Sc_2(SO_4)_3 . 3K_2SO_4$; per il samario $Sm_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ e $Sm_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$; per il cerio $Ce_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ e $Ce_2(SO_4)_3 . 3K_2SO_4$, $Ce_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$; per il lantanio $La_2(SO_4)_3$ $3K_2SO_4$ e $La_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$; per il didimio $Di_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ e $Di_2(SO_4)_3 , 3K_2SO_4$, $Di_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$.

Ed anche fra gli elementi con proprietà basiche molto più deboli noi troviamo una certa dipendenza fra le condizioni di formazione dei due anzidetti tipi di sali e quelli dell'allume. Quando la basicità del sesquiossido corrispondente è tale che non si può originare un complesso se non con particolari artifici, si formerà l'allume dove il sale doppio con 8 molec. non esiste se non in condizioni speciali, e viceversa esisterà il sale doppio con 8 molec. quando il primo si ottiene con difficoltà.

Se invece il carattere del sesquiossido è acido le condizioni di formazione dell'allume sono limitate dalla tendenza che esso ha a dare complessi con l'acido solforico e in tal caso in presenza del sale alcalino, al di là di certi limiti si origina un complesso con 1, 2, 3 molec. di quest'ultimo e preferibilmente quello con 3 molec. Esempi del primo caso li abbiamo fra i rispettivi sali doppi dei solfati di Al. Ga. In. Tl. per i quali nello stesso ordine progressivo diminuisce la tendenza a dare allume, man mano che si accresce la tendenza a dare sali con 8 molec.; esempi del secondo caso li abbiamo per i solfati di cromo (1), di rodio (2) e di iridio (3).

Del resto che la formazione di complessi limita la formazione dell'allume lo si deduce anche dal fatto che indipendentemente dal carattere basico o acido del sesquiossido, noi possiamo ottenere solfati acidi per molti elementi trivalenti, e per alcuni anche i rispettivi sali in cui all'idrogeno dell'acido è sostituito il metallo alcalino. Esiste così l'acido cromo-solforico (4), il ferrisolforico (5), l'alluminosolforico (6). Era quindi giustificata la possibilità di ricondurre a questi ultimi tipi anche i solfati acidi delle terre

(1) Vedi i lavori di Recoura, Compt. rend., 114, 477 (1892) e seg.

(2) Esperienze dell'aut., specialmente in presenza di un leggero eccesso di acido solforico.

(3) Dammer, vol. IV, Iridio.

(4) Vedi anche Recoura, Compt. rend., 135, 163.

(5) Baud, Compt. rend., 137, 492, 494.

(6) Adie, Proc. Chem. Soc., 15 (1899) 266.

rare e di ritenere le relazioni che essi hanno cogli altri solfati doppi come l'unica via che possa permettere di provare come la proprietà di dare allumi appartenga a tutti i sesquiossidi, e che se per le terre rare non esistono gli allumi, ciò dipende dalle necessarie condizioni di equilibrio fra i componenti dei vari sistemi, le quali non sono forse praticamente realizzabili.

In attesa del lavoro chimico-fisico del Brauner sugli acidi terrosolforici, ho creduto interessante determinare per l'alluminio i composti del tipo $Al_2(SO_4)_3 . M_2SO_4 + 8H_2O$ (1).

Essendo esso l'elemento che più difficilmente dà questi sali, ed avendo il suo sesquiossido delle proprietà piuttosto acide, poteva ben servire a dimostrare ancora una volta l'influenza della forma di combinazione sull'originarsi delle varie serie di sali e il collegamento di questi sesquisolfati doppi meno idrati nel sottogruppo Al. Ga. In. Tl. con il gruppo dei sesquisolfati delle terre rare.

Che possono esistere per l'alluminio sesquisolfati doppi con un numero minore di 24 molecole di acqua, si trova più volte accennato nella bibliografia riguardante la costituzione dell'allume ma gli autori considerano più che altro l'origine dei vari idrati per la dissociazione del sale solido, senza studiare la formazione degli idrati in soluzione. Così De Boissieu (2) determinando la curva di dissociazione dell'allume deduce dalla differente tensione che si trova tra l'idrato con 24 molec. di acqua e quelli con un numero minore ($15 H_2O - 6 H_2O$) che debba esistere anche un idrato intermedio.

Lescour e Mathurin (3) credettero di poter muovere obbiezioni

(1) Durante la revisione di questa Nota è apparsa nei Rendiconti della Società chimica di Roma, la comunicazione di un lavoro del Dott. Fortini « sopra alcune nuove relazioni di analogia fra il tallio e l'alluminio ». Ei ritiene che si formi l'idrato con 8 molec. quando si semina in una soluzione soprassatura di allume un cristallino del corrispondente solfato doppio di tallio. Dalle esperienze qui appresso riportate risulta che questo non è esatto. Anche quando si tenta di ottenere le miscele isomorfe di solfato tallico-ammonico e il rispettivo sale doppio di alluminio, si ottengono è vero delle miscele contenenti piccole quantità di tallio, ma questo sostituisce come solfato talloso il solfato di ammonio e non come sale tallico il solfato di alluminio Si vede che quelle piccole quantità di solfato tallico che si riducono in talloso durante la cristallizzazione sostituiscono il sale di ammonio.

(2) De Boissieu, Bulletin de la Société chimique de Paris, 47, 494.

(3) Lescour e Mathurin, Bulletin de la Société chimique de Paris, 50, 1888.

per la determinazione dell'acqua, giacchè dalla decomposizione che l'allume subisce, come Loewel [1] ha trovato, quando si scalda in un tubo chiuso l'allume liquefatto nell'acqua di cristallizzazione, pare che questo sale lasci volatilizzare un po' di acido solforico ad una temperatura non molto elevata. Ed il Lescour [2] a proposito di una ricerca sopra la dissociazione dei sali contenenti acqua di cristallizzazione trova che se la pressione di vapore rimane dentro un determinato campo, allora si presenta un idrato e ricorda fra gli altri sali anche alcuni allumi cosi $KAlS^2O^8 . 12H^2O$ e $KAlS^2O^8 . 3H^2O$; $(NH_4)AlS^2O^8 . 12H_2O$ e $NH_4AlS^2O^8 , 3H_2O$; $KCrS^2O^8 . 12H_2O$ e $KCrS^2O^8 . 6H_2O$. Che l'allume abbandonato su l'acido solforico perde 18 molecole di acqua e si trasforma nell'idrato con 6 molecole era già stato notato da Graham, ma questo risultato fu poi contrastato da Precht e Kraut [3].

Il Loewel [4] crede che dalle soluzioni soprasature si depongano due altri idrati differenti dall'allume ordinario per forma e solubilità, ma non fa alcuna separazione nè analisi su di essi.

Il Poggiale [5] determina fra 0 — 100° la solubilità di 10 in 10 gradi. Se con questi dati costruiamo la curva della solubilità, noi troviamo che essa non presenta alcun cambio di direzione fino al punto di fusione del sale doppio, per cui saremmo senz'altro portati a ritenere che la solubilità appartenga all'idrato con 24 molecole di acqua. Solo può nascere il dubbio che, aumentando tanto rapidamente la solubilità fra 75–88°, il cambiamento di direzione della curva avvenga in limiti molto vicini di temperatura per cui possa sfuggire all'osservazione, qualora le determinazioni non vengano eseguite di grado in grado. Ho creduto perciò conveniente prima di ogni altro tentativo, di determinare di nuovo la solubilità dell'allume di potassio, in intervalli molto più vicini, specie per le alte temperature fra 0 — 88°.

Ho poi determinato anche alcuni punti dei due equilibrii completamente eterogenei che si possono ottenere fra i tre componenti H_2O, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ e K_2SO_4 per le quattro fasi, vapor d'acqua,

(1) Annales de Chim. et de Phys. (3) t. 43. pag. 418, 1855.
(2) Lille, Imp. Le Daniel, 1888, 158 : Zeitschr. f. phys. Chem , II, 762.
(3) Ann. de Liebig. t. 177, pag. 144.
(4) Loewel, Ann. de Chim. et de Phys. (3) 43, 405, 1855.
(5) Ann. Chim. Phys. (3) 8, 467, 1843.

soluzione, sale doppio e ciascuno dei singoli componenti, allo scopo di poter confermare il campo di esistenza del sale doppio. Coi punti di queste curve, e con altri appartenenti a quelle degli equilibri incompletamente eterogenei si sarebbe allora potuto costruire qualche isoterma, alla quale applicare qualcuna delle deduzioni tratte da Schreinemacker dalla rappresentazione grafica di essa. Se anche questa via non avesse condotto allo scopo si sarebbe allora potuto trarre profitto della determinazione della tensione di vapore nelle soluzioni sature rispetto al nuovo idrato.

Le analisi riportate in seguito danno la composizione delle soluzioni sature a ciascuna temperatura. Esse si ottenevano agitando una data quantità di acqua con un eccesso di allume di potassio entro un termostato.

Per le temperature maggiori di 60° si impiegava un termostato con una concentrata soluzione di cloruro di calcio. La temperatura era tenuta costante fra $\pm$ 0°,2, mediante un termoregolatore ed un agitatore mosso da una turbina Rabe. Come recipiente per la solubilità è stato trovato più conveniente un palloncino di vetro di Jena di circa 50 cc. di contenuto, ma con un collo tanto lungo quanto era appena sufficiente per fissarlo solidamente all'asse ruotante. Quando l'equilibrio era raggiunto, si aspirava filtrandolo attraverso cotone una parte del liquido in una pipetta, della forma data da Van t'Hoff per la determinazione della solubilità negli idrati del cloruro di magnesio [1] si chiudeva col tappo smerigliato da ambedue le estremità e poi si pesava dopo completo raffreddamento. Per le alte temperature e specialmente per le determinazioni dell'allume con eccesso di solfato di alluminio, la filtrazione è resa difficilissima per il fatto che le soluzioni sono sciroppose. Allo scopo di poterle filtrare dopo avere ottenuto l'equilibrio, è necessario lasciare che il sale si deponga bene al fondo del palloncino, prima di aspirare il liquido soprastante. Ad ogni modo la filtrazione è sempre lenta e per quanto abbia tentato di modificare il sistema di filtrazione, non mi è stato possibile di limitare l'errore fra due esperienze consecutive, quando solfato di alluminio è presente come fase solida, ad un errore inferiore al 2,3 % D'ordinario oscillava fra il 3-4 %; la ragione si era che

[1] Van t'Hoff. Zeitschr. f. phys. Chem., 32.

se il cotone si comprimeva poco il liquido filtrava un po' opalescente, e se invece si comprimeva molto, la filtrazione era assai lenta per cui si perdeva un po' di vapor di acqua.

In quanto al metodo analitico dovendo fare numerose determinazioni era necessario di escludere possibilmente l'analisi per pesata. L'antico metodo della determinazione dell'allumina mediante la precipitazione con ammoniaca, molto esatto quando si tien conto dell'osservazione del Blum (1) e del Lunge (2) è molto lungo e richiede molto tempo e cura, specialmente nelle soluzioni solforiche a causa del solfato basico che si può originare. Alcuni anni fa Alfred Stock (3) proponeva una modificazione basandosi su una già nota reazione (4), che cioè un miscuglio di ioduro di potassio e di iodato di potassio precipita l'idrato di allumina mentre si libera iodio, iodio che ei trova più conveniente di eliminare mediante l'iposolfito di sodio. Benchè l'allumina floccosa permetta la rapida filtrazione e si ottengano dei buoni risultati, nondimeno un eccesso di solfati nuoce egualmente, giacchè anche qui un po' di acido solforico si precipita.

Per quanto vari siano stati i metodi per dosare l'allumina volumetricamente, nondimeno può dirsi che il loro impiego non è molto esteso. La forte idrolisi che i sali di alluminio possono subire (5) limita non poco il loro uso, giacchè quando non si conosce molto approssimativamente il contenuto di allumina di una soluzione si possono commettere degli errori di varie unità per cento. Così il metodo di Erlenmeyer-Löwinstein dà buoni risultati quando (6) il cloruro di bario si aggiunge alla soluzione già bollente dell'allume e si fa allora la titolazione con soda normale decima e fenolftaleina come indicatore. I valori sono esatti quando la quantità di allume per ogni 100 cc. di liquido oscilla molto da vicino a $^1/_2$ gr.; ora si comprende come in tutti i casi in cui non è nota la quantità di allumina, sia molto difficile mettersi in quei rapporti di diluizione, per cui a volere una certa esattezza bisognerebbe fare una 2ª ed anche una 3ª determinazione.

(1) Blum, Zeitschr. f. anal. Chem., 27, 29 (1888).
(2) Lunge, Zeitschr. f. an. Chem., 1889, pag. 635.
(3) A. Stock, Ber. der Deutsch. Chem. Ges., 33, 548, 1900.
(4) Christensen, Zeitschr. f. an. Chem., 14 (1895) 301.
(5) H. Ley, Leitschr. f. phys Chem., XXX, 219 (1899).
(6) Vedi anche le osservaz. di A. Stock, loc. cit.

Anche il metodo di Beyer [1] che aggiunge tanta potassa normale da ridisciogliere l'idrato di alluminio e poi titola con acido solforico la potassa impiegata per la dissoluzione, risente l'azione idrolitica per cui non è scevro da errori.

Nel trattato di analisi volumetrica Mohr-Classen, 7ª edizione (pag. 521) è citato un metodo per il dosaggio dell'allumina, dovuto a Fleischer [2] e basato sulla precipitazione di essa mediante una soluzione titolata di fosfato sodico ammonico. Mentre poi il Fleischer considera finita la reazione quando un po' di liquido filtrato non s'intorbita più per ulteriore aggiunta di soluzione di allume, il Classen suggerisce di dosare l'eccesso di fosfato sodico mediante la soluzione di acetato di uranio. Seguendo però le indicazioni date dal Classen si hanno degli errori fortissimi, tanto più che egli avverte di evitare la filtrazione, ma si deve tenere esatto conto della concentrazione, a causa della idrolisi. Per avere dunque dei numeri molto vicini al calcolato bisogna riportare sempre alla stessa diluizione la quantità di allume. Certo questo inconveniente circoscrive di nuovo l'applicazione del metodo, ma esso si può con vantaggio impiegare quando si faccia precedere da un saggio preliminare eseguito col metodo di Erlenmeyer, affine di calcolare approssimativamente la voluta concentrazione. Questa modificazione è da preferirsi sia perchè dà dei buoni valori in limiti molto più estesi di diluizione sia perchè è applicabile in presenza di eccesso di solfato alcalino.

Anche il metodo di Reis [3], fondato sul comportamento di una soluzione bollente di un sale di alluminio rispetto all'ossalato di ammonio risente dell'azione idrolitica per cui non presenta sugli altri dei particolari vantaggi.

Tenendo conto di quanto qui ho fatto notare, il metodo di Fleischer veniva eseguito nel modo seguente:

Si prepara innanzi tutto, secondo le indicazioni date da Pincus [4]:

1.° Una soluzione $N/_{10}$ di sale di fosforo $Na(NH_4)HPO_4 + 4H_2O$

(1) Beyer, Zeitschr. f. anal. Chem., 24, 542.
(2) Fleischer, Zeitscht. f. anat. Chem., 28, 419.
(3) Reis, Ber. des Deutsexh. Chem. Ges., 14, 1176.
(4) Pincus, Journ f. prakt. Chem., 76, 104, (1859).

la quale contiene gr. 20,922 per litro: 1 cc. di questa soluzione corrisponde a 0,0071 di P_2O_5.

2.° Una soluzione di acetato di uranio la quale contiene in un litro circa 38 gr. di questo sale cristallizzato, e circa 5 cc. di acido acetico. Ogni cc. generalmente corrisponde a 0,005 di P_2O_5. Ad ogni modo il titolo viene esattamente stabilito mediante il liquido campione del fosfato sodico-ammonico.

3.° Una soluzione di acetato sodico al 25%.

4.° Una soluzione satura di ferrocianuro di potassio.

Si hanno dei buoni risultati quando la precipitazione si fa nelle seguenti proporzioni: Al_2O_3 gr. 0,10, fosfato sodico cc. 25, acetato sodico cc. 2, in 100 cc. di acqua a volume totale.

Praticamente il saggio veniva eseguito così:

Si stabiliva prima di tutto quanto era approssimativamente l'allumina contenuta in ogni cc. della soluzione, impiegando il metodo di Erlenmeyer-Löwinstein. Quella quantità di soluzione che si poteva sospettare contenesse circa un grammo di allume si diluiva con acqua in modo da avere un volume totale di circa 120 cc. Si portava all'ebollizione e allora si aggiungevano 5 cc. di una soluzione di cloruro di bario al 25%, qualche goccia di fenolftaleina e tanta potassa normale fino alla comparsa della colorazione rosea. Moltiplicando il numero di cc. per 0,016993 si ha subito la quantità di allumina e quindi si può calcolare subito la quantità di soluzione di allume che bisogna impiegare per trovarsi dentro i limiti di 0,097, 0,13 di Al_2O_3, il che permette un'oscillazione nella quantità di allume da impiegare di circa 0,6 gr.

Allora in un palloncino graduato da 100 cc. si facevan cadere da una buretta 25 cc. di fosfato sodico, indi con una pipetta si aggiungevano 2 cc. di acetato sodico e poi agitando vi si faceva sgocciolare da un'altra buretta la quantità calcolata di soluzione di allume. Si portava a volume di 100 cc. e poi si filtrava per filtro secco. In 50 cc. di questo liquido filtrato si determinava l'eccesso di fosfato sodico portandolo all'ebollizione e poi aggiungendo tanta soluzione di acetato di uranio fino a che una goccia del liquido posta a contatto su un piattello di porcellana con una goccia della soluzione satura di ferrocianuro di potassio non producesse un leggerissimo cambiamento di tinta in rosso. È bene che la soluzione di ferrocia-

nuro sia satura e bisogna considerare finita l'operazione non appena si nota il più piccolo cambiamento di tinta giacchè se si cessa di aggiungere acetato di uranio, quando si produce ben netta la colorazione rossa allora si hanno degli errori piuttosto forti.

Eseguendo il saggio nel modo ora indicato su una soluzione titolata di allume si ottenevano i valori riportati nella seguente tabella:

TABELLA N. 1.

Determinazione di Al_2O_3

mediante fosfato sodico e acetato di uranio.

Num. Progr.	Quantità di allume in gr.	Al_2O_3 trovato	Calcolato %	Trovato %
1	0,9822	0,1064	10,77	10,83
2	0,9821	0,10571		10,777
3	0,9971	0,1079		10,82
4	0,9982	0,1071		10,73
5	0,2500	0,0267		10,70
6	0,5000	0,0554		11,08
7	1,0000	0,1073		10,77
8	2,0000	0,2178		10,89

Si vede da questa tabella come i valori trovati si avvicinano molto al calcolato per quanto diverse sieno le quantità di allume su cui si è fatto il saggio preliminare qualora si ha l'avvertenza di diluire nella seconda determinazione prima dell'aggiunta del fosfato alcalino, nei rapporti dianzi enumerati. Il metodo risente dunque anch'esso gli effetti dell'idrolisi, ma è più sicuro quando vi sieno dei solfati alcalini in quantità maggiore di quello che non sieno contenuti nelle soluzioni di allume. In questo caso quando si ha un po' di pratica nel cogliere il limite della reazione, l'errore massimo che si può commettere è compreso fra gr. 0,3 — 0,4 % di allume.

Con questo metodo è stata dosata l'allumina nelle determinazioni della solubilità del sale doppio fra 0° — 88° portando ad un volume determinato la quantità di soluzione pesata nella pipetta ed eseguendo poi su di essa il saggio nel modo descritto. Nei casi in cui vi era eccesso di solfato di potassio si deduceva la quantità di allumina e di potassio nel seguente modo. La soluzione pesata della pipetta si portava anche qui ad un volume determinato, d'ordinario 50 cc. : 10 cc. di questa soluzione venivano evaporati a secco in un crogiolo di porcellana su bagno di aria, e poi lasciati in una stufa a 200° per 6 ore. Questo metodo già provato dal Locke (1) per determinare la quantità di allume esistente in una soluzione, ho potuto anch'io confermare come esatto anche in presenza di solfato di potassio, tutte le volte che l'evaporazione procede molto lentamente all'inizio della operazione, e non si lascia meno di 6 ore a 200°, e si impiegano delle quantità al disotto di $^1/_2$ grammo di allume. Per dosare poi il potassio, un certo numero di cc. della stessa soluzione, variabile a seconda della quantità di potassio che vi poteva essere contenuta, si precipitava con ammoniaca usando tutte le precauzioni che sono raccomandate per l'esecuzione del metodo e poi si portava ad un volume determinato. Si filtrava allora per filtro secco una parte aliquota di questo liquido, si evaporava a secchezza in bagno di aria e si completava l'operazione per determinare il potassio come solfato.

Per diminuire quanto più era possibile gli errori dovuti al volume occupato dall'allumina si aveva cura di prendere un numero di cc. tale che fosse sufficiente a fare oscillare la quantità di solfato di potassio da 0,20 — 0,30 gr. Fra una determinazione e l'altra poteva così essere limitato l'errore a $\pm$ 1 %. Quando vi era l'eccesso di solfato di alluminio, la soluzione pesata si portava a volume, su di una parte di essa determinava l'allumina col metodo dell'uranio. Dal resto della soluzione si precipitava l'Al^2O^3 con NH_3 nel modo ordinario e si lavava il precipitato fino a che nel liquido filtrato non vi era più potassio. Le acque di lavaggio venivano insieme al liquido primitivo evaporate a secchezza in un crogiuolo e il residuo pesato come solfato di potassio. In questo caso non si è impiegato il metodo precedente perchè la quantità di allumina era tale da dare degli errori molto forti nella determinazione del volume della soluzione.

(1) Americ. Chem. Journ., 26, 166.

TABELLA N. 2.

mpostizioni delle soluzioni di $Al_2(SO^4)_3 . K_2SO_4 + 24 H_2O$

presente come fase solida solo il sale doppio.

T°.	1000 gr. di H_2O sciolgono di allume gr.	1000 molecole di H_2O sciolgono di allume molecole
0°	57,0	1,0
5	76,3	1,4
10	84,9	1,6
15	103,6	1 9
20	120,3	1,2
25	131,3	2,4
30	184,9	3,5
36	204,3	3,8
40	250,0	4,7
45	290,2	5,5
50	367,8	6,9
55	457,7	8,7
60	585,4	11,1
65	708,4	13,4
70	943,8	17,9
75	1280,9	24,3
76	1412,1	26,0
77	1517,9	28,8
78	1630,1	30,4
79	1775,2	33,7

Continuazione TABELLA N. 2.

T°.	1000 gr. di H_2O sciolgono di allume gr.	1000 molecole di H_2O sciolgono di allume molecole
80	1950,0	37,0
82	2273,5	43,0
84	2661,5	50,5
84,6	2816,0	59,3
85,1	3166,6	60,0
85,3	3337,2	63,2
85,6	3374,2	63,9
86	3997,8	75,8
87	4825,4	91,6
88	6639,0	126,0

TABELLA N. 3.

Sistema A.

Sono presenti allume e $Al_2(SO^4)_3$ come fase solida.

T.	1000 gr. di H_2O sciolgono di $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ gr.	1000 gr. di H_2O sciolgono di K_2SO^4 gr.	1000 molec. di H_2O sciolgono di	
			$Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ molec.	K_2SO_4 molec.
0°	234,73	23,45	6,1	2,3
20°	824,25	30,85	15,1	3,1
35°	911,02	35,29	24,1	3,6
50°	1243,21	59,55	33,5	6,1
65°	1598,00	119,43	43,1	12,3
77°	1872.11	183,80	50,5	18,9

TABELLA N. 4.

istema B.

ıo presenti allume e K_2SO_4 come fase solida.

1000 gr. di H_2O sciolgono di $Al_2(SO_4)_3 + 18H^2O$ gr.	1000 gr. di H_2O sciolgono di K_2SO_4 gr.	1000 molec. di H_2O sciolgono di	
		$Al_2(SO_4)_3 + 18H^2O$ molec.	K_2SO_4 molec.
5,060	75,83	0,1	7,8
8,658	75,18	0,2	7,7
16,07	85,78	0,4	8,8
18,52	96,50	0,5	9,9
20,56	109,30	0,55	11,2
39,60	147,80	1,0	15,2
73,88	163,10	1,9	16,8
126,00	195,40	3,4	20,1
249,70	238,80	6,7	24,6
529,01	323,74	14,2	32,6
1044,04	517,27	28,1	53,4

ıistemi A e B danno alcuni valori degli equilibri completa- eterogenei che i tre H_2O , $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, K_2SO_4 mo- fra le quattro fasi: vapor d'acqua, soluzione, sale doppio e di alluminio, o rispettivo solfato di potassio. Se riportiamo valori in un sistema di assi coordinati e contiamo sulle le temperature, e sulle ordinate il numero di molecole pettivi sali, si originano quattro curve A_1 , A_2 , B_1 , B_2 nno le corrispondenti quantità di solfato di alluminio e di di potassio nel sistema A e B. Per il punto di incontro ırve A_1 e A_2 posto poco al di sotto di 0^0 passa la curva C che ıolubilità del sale doppio e si svolge poi quasi parallela- a B_1 e B_2 fino al punto di fusione. La posizione delle curve

per gli equilibri completamente eterogenei A e B rispetto alla curva C dell'equilibrio incompletamente eterogeneo in cui il sale doppio si presenta come fase solida, lascia con ragione confermare che fra 0° ed il punto di fusione l'allume passa in soluzione senza decomposizione e senza parziale disidratazione.

Allo stesso risultato si arriva se noi consideriamo le isoterme che si ottengono fra 0° e 88°. Per avere i valori dei singoli punti delle curve che compongono l'isoterma bisogna considerare gli equilibri incompletamente eterogenei che si hanno per la presenza di:

α, vapor d'acqua, soluzione (H_2O , $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, K_2SO_4) e solido K_2SO_4

β, vapor d'acqua, soluzione (H_2O , $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, K_2SO_4) e sale doppio

γ, vapor d'acqua, soluzione (H_2O , $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, K_2SO_4) e $Al_2(SO_4)_3 + 18H^2O$.

e se si mantiene costante la temperatura a ciascuno di questi sistemi corrisponde una serie di soluzioni. Nella seguente tabella sono dati i valori di qualcuna delle soluzioni nei casi α, β, γ.

Altri punti dell'isoterma si hanno quando si considerano i quattro equilibri completamente eterogenei che si originano:

1° Fra H_2O e $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ con le fasi: vapor d'acqua, soluzione e $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ solido. I singoli punti sono forniti dalla solubilità di $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$.

2° Fra H_2O e K_2SO_4 con le fasi: vapor d'acqua, soluzione e K_2SO_4 solido. I valori si ottengono dalla solubilità di K_2SO_4.

3° Fra H_2O , $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ e K_2SO_4. I valori si hanno dalle curve A_1 e A_2 dell'equilibrio del sistema A.

4° Fra H_2O , $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$ e K_2SO_4. I valori si hanno dalle curve B_1 e B_2 dell'equilibrio del sistema B.

I risultati analitici riportati nella seguente tabella per i casi α e γ si riferiscono alla temperatura di 40° che è quella in cui la curva comincia più rapidamente a salire.

TABELLA N. 5.

Composizione di alcune soluzioni nell'isoterma

1000 gr. di H_2O sciolgono di $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ gr.	1000 gr. di H_2O sciolgono di K_2SO_4 gr.	1000 molecole di H_2O sciolgono di $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ molec.	1000 molec. di H_2O sciolgono di K_2SO_4 molec.
1470,56	—	39,7	—
1035,00	18,21	27,9	1,8
1007,00	45,52	27,2	4,7
911,7	44,9	26,7	4,6
174,00	45,50	4,7	4,7
86,84	167,6	2,3	17,2
56,63	168,00	1,5	17,4
—	144,0	—	20,6

Se con questi dati costruiamo l'isoterma troviamo che essa compone delle 3 curve corrispondenti ai 3 equilibrii α, β, γ, ntre i punti di intersezione corrispondono ai rispettivi valori enuti per gli equilibri 1, 2, 3, 4.

L'isoterma corrisponde dunque a quella di un sale doppio che ssa in soluzione senza decomporsi. Curve analoghe si ottengono r le altre temperature, come si può ricavare dai dati innanzi portati. Se applichiamo quindi le deduzioni fatte da Schreinemacker [1] sulla rappresentazione grafica dell'isoterma, noi troviamo che la linea retta uscente dall'origine degli assi coordinati vide per metà l'angolo da essi formato e taglia in un punto che rrisponde alla composizione del sale doppio, la curva β: cosicchè punto che darebbe la composizione del sale con 8 molecole di qua e che deve trovarsi su questa retta, viene a cadere sempre l campo delle soluzioni soprasature.

[1] Vedi Zeitschr. f. phys. Chem., XI, 75, 1893.

Vediamo quindi se la deposizione del sale con 8 molecole da queste soluzioni è possibile.

È noto [1] che quando si scioglie in acqua l'allume di potassio nel rapporto 1 : 3, si depone l'allume così detto a « cavolfiore » per la forma speciale che egli assume.

Un altro idrato differente almeno nell'aspetto si può ottenere tutte le volte che nelle soluzioni soprasature di allume, ottenute sciogliendo quest'ultimo in acqua nel rapporto 2 : 1, e poi provocando la cristallizz. mediante un cristallino di $Tl_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$ Si ha così una bella massa cristallina trasparente, quasi arborescente che quando viene a contatto coll'aria o con un solido qualsiasi si rigonfia, si scalda e si depone l'allume ordinario. Per stabilire almeno approssimativamente il contenuto di acqua di questi instabili idrati, mi servivo del metodo dato da Schreinemacker. Siccome non è stato possibile tracciare l'isoterma corrispondente a questi idrati a causa della sua facilità di trasformazione, ho cercato almeno di stabilire se i due complessi di soluzione e sale doppio sulle due diverse forme differivano molto fra di loro, riferendomi perciò sempre all'isoterma dell'allume per 40°.

L'analisi del nuovo sale doppio si eseguiva su una soluzione avuta nel seguente modo. In un tubo di vetro del diametro interno di 8 millim. si soffiavano due bolle: l'inferiore aveva la capacità di circa 75 cc. e la superiore circa 30 cc. Il tubo che riuniva le due bolle si tirava in modo da portare il diametro a 3 o 4 mm. Si introducevano allora nel palloncino più grande, allume e acqua nel rapporto di 2 parti di allume per 3 parti di acqua e si faceva bollire fino a che per evaporazione dell'acqua non si riduceva il rapporto a quello di 2 : 1, allora si chiudeva con un buon tappo di cotone dentro al quale passava un piccolo tubicino di vetro accuratamente pulito e anch'esso chiuso con cotone; si faceva bollire ancora qualche minuto e poi si lasciava raffreddare. Dopo raffreddamento, dal tubicino si faceva cadere qualche cristallino del sale doppio di tallio, cristallizzato con 8 molecole di acqua. Si toglieva contemporaneamente il tubicino senza agitare e si lasciava produrre la cristallizzazione. Si metteva allora in un essiccatore col vuoto, e determinando per pesata la quantità di acqua

[1] Vedi Loewel. Ann. Chem. phys. (3) 43, 405, 1855.

perduta, si continuava l'evaporazione fino a che quando il palloncino si portava alla temperatura di 40°, nel liquido rimaneva ancora una certa quantità di cristalli indisciolti. Allora senza togliere prima il cotone, si chiudeva alla soffleria. Se l'operazione era riuscita senza che si avesse trasformazione in allume, si faceva raffreddare e poi si affondava nel termostato tenuto alla temperatura costante di 40°. Di quando in quando si agitava lentamente e raggiunto l'equilibrio si lasciava deporre e poi si faceva arrivare un po' di liquido limpido nella bolla più piccola, inclinando il tubo; si toglieva allora dal termostato e dopo raffreddamento si staccavano nel tratto d' unione le due bolle e si analizzava separatamente il contenuto di esse. Si ottenevano in questo modo due punti uno sull'isoterma e l'altro nel campo delle soluzioni soprassature. Siccome è noto il rapporto dei due componenti, noi conosciamo già la retta che passa per l'origine degli assi coordinati e l'angolo che forma con essi per cui basta determinare la linea che passa per i due punti suddetti per poter conoscere qual'è il contenuto in acqua. Le coordinate del punto di intersezione di queste due rette sono date dalla considerazione che per un sale doppio A, Bp $(H_2O)a$ in 1000 molecole di H_2O vi sono contenute $\frac{1000}{a}$ molecole A, e $\frac{1000}{a}$ molec. di B, ossia sarà $x = \frac{1000}{a}$ e $y = \frac{1000\,p}{a}$: qui $p = 1$ per cui $x = y$.

Ecco una serie di analisi per la determinazione dei due punti:

I. *Punto sull' isoterma.*

Quando il sale doppio con 24 molecole di acqua esiste come fase solida.

1000 molec. di acqua corrispondono a $\left\{\begin{matrix} 42{,}2 \\ 40{,}9 \\ 42{,}0 \end{matrix}\right\}$ molecole di A o B

II. *Per il punto nel campo delle soluzioni soprasature:*

ogni 1000 molecole di acqua, si hanno: 39,04 / 41,0 / 42,43 molecole di A o B

Quando la forma instabile, idrato di Loewel, o idrato deposto per l'aggiunta di un cristallino di sale di tallio, esiste come fase solida si ha invece:

I. *Punto nell'isoterma.*

Ogni 1000 molec. di H_2O corrispondono 57,78 / 60,02 / 58,9 molecole di A o B

II. *Punto nel campo delle soluzioni soprasature.*

Ad ogni 1000 molec. di H_2O corrispondono 71,59 / 75,0 / 74,1 molecole di A o B

Dai quali numeri risulta un idrato con 13-14 di acqua. I numeri non sono molto concordanti a causa delle difficoltà che si hanno nel raggiungere il vero stato di equilibrio come anche nel modo di prendere il saggio per l'analisi.

I numeri qui riportati rappresentano il risultato di quelle fra le numerosissime esperienze eseguite le quali furono potute condurre a termine senza che intervenga alcuna trasformazione del sale solido. Ad ogni modo non resta alcun dubbio che dalle soluzioni soprasature non si depone l'idrato con 8, ma molto probabilmente quello con 14 molecole di acqua. Qualche volta ho ottenuto un rapporto di H_2O = a 18 molecole e qualche altra volta a 21 molec., per cui non sembra esclusa la possibilità di formazione di altri idrati intermedii fra 14 e 24, ma in questi casi anormali non ho potuto produrre sempre con una certa costanza lo stesso

rapporto in modo alcuno per cui è molto facile che le differenze fossero dovute a mancanza d'equilibrio.

Non essendo riuscito per questa via allo scopo che mi ero prefisso ho tentato di stabilire l'esistenza dell'idrato con 8 molecole di H_2O deducendo dalla tensione di vapore le condizioni di esistenza e tentando poi di far cristallizzare il sale nelle circostanze così stabilite.

Da alcuni saggi preliminari avevo potuto osservare che quando si fa fondere l'allume nella sua acqua di cristallizzazione e si lascia stare per varie ore in un termostato alla temperatura di 85°-86°, dopo alcun tempo col crescere della concentrazione si vedono comparire dei sottilissimi aghi, un po' setacei che non sono però da confondersi con le pagliettine splendenti che Neumann [1] ottiene quando le soluzioni di allume si incominciano a decomporre e che sono insolubili in acqua. Questi aghi che si potevano formare in seno all'allume fuso quando il rapporto di acqua era cambiato, dovevano dunque essere dati dall'idrato in questione. Affine di accertare bene questo fatto e nello stesso tempo stabilire qual era la composizione dei cristalli ho messo a profitto le considerazioni fatte da Roozeboom sulle tensioni delle soluzioni sature e da lui applicate agli idrati del cloruro di calcio [2].

A questo scopo si determinava per quale temperatura le soluzioni sature con i detti cristalli raggiungevano la tensione di una atmosfera. Come apparecchio serviva bene quello descritto da Roozeboom per il caso del cloruro di calcio. Per la minuta descrizione e per la figura si può riscontrare la citata memoria; qui dò solo qualche indicazione riguardante l'esecuzione pratica.

Nella bolla *a* della parte I dell'apparecchio capace di contenere circa 10 gr. di allume si ponevano 8 gr. di quest'ultimo e 2 gr. di acqua. Nel tubo ad *u* saldato lateralmente al lungo collo del palloncino, si metteva del mercurio fino quasi a metà della piccola bolla *c* che si trova nella prima parte discendente del tubo ad *u*. All'apertura del palloncino *d* si metteva un tappo di cotone e poi si faceva fondere a bagno maria tutto l'allume affondando l'apparecchio fino quasi all'estremità. Allorchè si aveva una solu-

(1) Alex. Neuman, Ber. Deutsch. chem. Ges., 1875, 1630.
(2) R. Roozeboom, Rec. des trav. chim. des Pays Bas. tom. VIII, N. 1.

zione perfettamente limpida ed una certa quantità di vapor d'acqua aveva sterilizzato il tappo di cotone, si toglieva dal bagno maria e si portava in un termostato ad aria calda cosicchè tutte le parti restassero alla temperatura di 86°. Eliminato un terzo dell'acqua, si abbassa di qualche grado la temperatura, e quando i primi cristalli ricominciavano ad apparire, questa si riportava ad 86°. Si lasciava allora nel termostato fino a che la massa cristallina si era sufficientemente accresciuta e poi si faceva raffreddare. Nel raffreddamento la massa solidificava verso 60° e nelle parti superiori aveva l'aspetto dell'allume « cavol fiore » di Loewel.

Per togliere l'aria dall'apparecchio senza levare la comunicazione col manometro e senza far penetrare mai direttamente l'aria atmosferica (se ciò avviene la massa rigonfia, incomincia la trasformazione parziale e quando si cerca poi di fare nuovamente la soluzione, questa non è più perfettamente limpida forse a causa di una piccola scomposizione che avviene nell'idratarsi dell'uno idrato a spese dell'altro) si procedeva così: Il tappo di cotone si spingeva lungo il collo del palloncino fino al punto dove si trovava la saldatura del tubo laterale e poi si tirava l'estremità in punta. Congiunta l'estremità *b* del tubo ad *u* dopo averla fatta passare attraverso un tappo di gomma, con il rubinetto a tre vie che si trovava saldato all'estremità del tubo manometrico a serbatoio mobile, dalla quale è stata precedentemente espulsa tutta l'aria, la punta *d* veniva collegata con una pompa a mercurio. Man mano che anche dallo spazio esistente sopra la soluzione si effettua l'espulsione dell'aria, si faceva comunicare *b* con il vuoto del tubo manometrico e si ripeteva di tanto in tanto l'apertura del rubinetto fino a che le colonne di mercurio nel tubo ad *u* restavano in equilibrio.

Allora si chiudeva *d* alla lampada mentre il piccolo tamponcino di cotone rimaneva nel primo tratto affusolato della punta dove era stato trascinato dall'aspirazione della pompa a mercurio. Si evita così qualunque eccesso di aria, e i cristalli prima formati non subiscono alcuna alterazione.

Tutta la I parte dell'apparecchio si chiudeva allora per mezzo del tappo di gomma dentro un tubo di vetro il quale conteneva un liquido che si poteva far bollire a diverse temperature, ridu

cendo la pressione, secondo le osservazioni di Ramsay [1]. A questo scopo nel tappo di gomma passava un secondo tubo di vetro che si faceva comunicare con la pompa a mercurio, e che all'interno era piegato in modo che permetteva al liquido che si condensava, di sgocciolare lungo le pareti del mantello. Tra la pompa e questo tubo s'inseriva un recipiente vuoto munito di un rubinetto a due vie per cui si poteva comunicare o con la pompa o con l'aria, e si poteva allora avere a volontà, delle rapide variazioni di pressioni. Per tutte le altre precauzioni di cui bisogna tener conto rimando alla succitata memoria di Roozeboom.

Misurando dunque con questo apparecchio per quale temperatura la tensione della soluzione satura diviene eguale ad una atmosfera, ho potuto stabilire che ciò avviene per 95°. A 110° si aveva una soluzione perfettamente limpida.

Per preparare allora l'idrato si procedeva così:

In un tubo di vetro di 1 cm. di diametro si soffiava un palloncino capace di contenere da 15-20 gr. di allume. A circa 8 cm. del palloncino si saldava lateralmente nel collo, un tubo che si piegava ad *u* in modo da far quasi toccare con la piegatura la bolla e da rendere parallelo al collo del palloncino l'altro lato che è di alcuni cm. più lungo, (per la figura si può vedere il già citato lavoro del Roozeboom sul cloruro di calcio, a pag. 19). In tali palloncini si introduceva tanto allume da riempire la bolla quando esso era allo stato fuso. Sulle due aperture si mettevano due tappi di cotone non compressi in maniera che l'evaporazione potesse compiersi più facilmente e si tenevano in un termostato a 87° fino a che una discreta quantità di cristalli si deponevano al fondo; allora senza togliere il cotone si chiudeva rapidamente alla lampada il collo del palloncino in vicinanza della saldatura del tubo laterale e si metteva nel termostato la cui temperatura si portava a 97°. Lì si lasciava fino a che nella branca più lunga del tubo ad *u* che si faceva uscire fuori dal termostato non si notava più alcuna condensazione. Allora fu determinato il contenuto di acqua del palloncino e tanto per diretta perdita di peso, come anche calcolando l'aumento di peso che subiscono due tubi a pomice solforica,

[1] Zeitschr. f. phys. chem., I, 247, 1887.

quando il sale ottenuto si scalda in presenza di carbonato sodico secco; si ebbe così che:

I. (α), gr. 3,2141 di allume con 24 molec. di H_2O perdettero di acqua gr. 0,7429.

(β), gr. 2,4712 di sale rimasto dettero di acqua gr. 0,5626.

II. (α), gr. 5,7720 di allume con 24 molec. di acqua dettero di acqua gr. 1,3149.

(β), gr. 4,5175 di sale rimasto dettero di acqua gr. 1,0189.

Da cui si ottiene:

Calc. % per $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 8H_2O$	Trovato %			
	I		II	
	α	β	α	β
21,96	22,45	22,25	22,66	22,54

Analoghi risultati si ottengono coll'allume di ammonio. Anche qui in identiche condizioni si formano gli stessi aghetti in seno all'allume fuso quando si fa lentamente concentrare in termostato a 89°. Si è trovato che la tensione di vapore della soluzione satura diviene eguale ad una atmosfera per la temperatura di 98°.

Il sale di ammonio si è ottenuto quindi fondendo l'allume e poi facendo generare i cristalli con le stesse precauzioni del sale di potassio. La temperatura era di 99°.

(α) gr. 4,4684 di allume di ammonio perdettero di acqua grammi 1,059.

(β) gr. 3,4094 di sale doppio rimasto dettero di acqua gr. 0,7755

Da cui si ottiene:

Calc. % per $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$	Trovato	
	α	β
23,28	23,42	22,75

Nella preparazione dei due sali doppi descritti è da avvertire che le due branche del tubo ad u saldato al palloncino devono essere piuttosto lunghe almeno 7 cm., in modo da impedire bene la diffusione del vapor d'acqua. Quando nella branca lunga del tubo ad u non vi è più condensazione, il sale mostra la stessa composizione almeno durante tre giorni, poi si ha una leggera va-

riazione dovuta al progredire della diffusione del vapor d'acqua e quindi alla diminuizione del suo contenuto $^0/_0$.

I sali doppi che così si ottengono sono stabili all'aria: Se questa è umida tendono ad assorbire acqua per trasformarsi nell'idrato con 24 molec. Nell'acqua danno delle soluzioni perfettamente limpide e si nota appena un piccolissimo aumento di temperatura. Dalle soluzioni cristallizza sempre l'allume ordinario. Si presentano in aghi di aspetto quasi setaceo e posseggono tutte le proprietà dell'allume ordinario giacchè in esso si trasformano non appena vi è presente la sufficiente quantità d'acqua. L'idratazione non è però istantanea come per il passaggio dalla forma instabile alla forma stabile dell'idrato con 24 molecole.

Da quanto finora è stato detto si può quindi concludere:

I. Per sistemi formati dei tre componenti H_2O, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ e K_2SO_4 esiste sempre come fase solida l'allume ordinario se il componente H_2O si trova in quantità sufficiente.

II. Finchè vi è la quantità di acqua sufficiente a formare 24 molec., dalle soluzioni soprassature si può deporre l'allume ordinario e dalle soluzioni molto concentrate anche un idrato il quale contiene probabilissimamente 14 molecole di acqua. Questa asserzione vien confermata sia dalla forma delle quattro curve di solubilità che si hanno per i due sistemi di equilibrio completamente eterogeneo formati quando $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ o rispettivamente K_2SO_4 sono presenti come fase solida, come anche dalla forma della curva di solubilità del sale doppio solo, e dalla forma dell'isoterma che si origina quando i tre componenti H_2O, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, K_2SO_4 sono messi a reagire fra di loro.

III. Il contenuto di acqua dell'idrato instabile, che si ottiene quando nelle soluzioni soprasature si semina un cristallino del sale doppio $Tl_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 8 H_2O$ è dedotto dal metodo dato da Schreinemacker per stabilire la composizione dei sali doppi instabili basato sulle considerazioni che è possibile trarre dalla rappresentazione grafica dell'isoterma. Esso corrisponde a 14 molec. di H_2O per ogni molec. di sale doppio.

IV. Con lo stesso metodo si può dedurre che l'altro idrato instabile, l'allume di Loewel contiene 14 molecole di acqua. Questo numero non può ad ogni modo ritenersi come assolutamente esatto a causa della enorme instabilità dei cristalli ottenuti.

V. La possibilità di esistenza dei sali doppi $Al_2(SO_4)_3$, $K_2SO_4 + 8H_2O$ e $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$ è dimostrata basandosi sul fatto che dalle soluzioni dell'allume fuso si possono coll'aumentare della concentrazione deporre dei bellissimi aghetti setacei, e queste soluzioni sature hanno per 95° rispettiv. 98° la tensione di un'atmosfera.

VI. Preparati i due sali doppi e analizzati si è trovato che il loro contenuto in acqua è in media 22,47 % e rispettiv. 23,03 % che è molto vicino al calcolato per 8 molec. di H^2O uguale a 21,96 % e rispettiv. 23,28 %.

VII. Quando l'idrato con 14 molec. di H_2O esiste come fase solida, il passaggio alla forma stabile dell'allume ordinario avviene con un notevolissimo sviluppo di calore, mentre quando la fase solida è data da uno dei suddescritti idrati, l'assorbimento dell'acqua è graduale e con un piccolissimo innalzamento di temperatura.

VIII. Sono date le condizioni più opportune per determinare l'allumina con fosfato sodico e acetato di uranio; questo metodo dà buoni risultati anche in presenza di solfati quando si ha l'avvertenza di riportare le soluzioni alla stessa concentrazione.

IX. Il sesquisolfato di alluminio dà dunque anch'esso, come altri elementi del sottogruppo, Al. Ga. In. Tl., i sali doppi con 8 molecole di acqua. Le relazioni di solubilità fra questi idrati e i corrispondenti allumi rendono sempre più probabile l'esistenza di quest'ultimi nel gruppo delle terre rare; giacchè questo apparire di analoghe serie di sali anche in sesquiossidi di diverso carattere chimico, ma formanti tuttavia lo stesso tipo di combinazione, ci fa attribuire a fenomeni di equilibrio la costante comparsa delle due classi di composti accennate al principio di questa nota, per ciascuno dei metalli che vi appartengono.

Firenze, Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori, Aprile 1905.

Elettrosintesi nel gruppo dei ciano-derivati.

Nota di C. ULPIANI e G. A. RODANO.

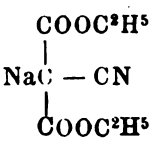
(*Giunta il 16 marzo 1905*).

Attualmente non si hanno esempi di accoppiamento elettroli-
degli anioni nel gruppo dei ciano-derivati.

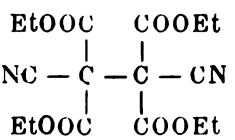
Invero Weems aveva fatta l'elettrolisi del sale sodico dell'e-
cianacetico, ma riotteneva l'etere cianacetico inalterato, accanto
n po' d'acido cianacetico « senza avere alcun accenno alla for-
zione di etere dicianosuccinico » (1).

Noi abbiamo ripetuta l'esperienza di Weems, variandone in
lti modi le condizioni, senza ottenere alcun risultato positivo.

Invece, partendo dal sale sodico dell'etere cianomalonico



emmo giungere con ottimo rendimento al prodotto appaiato do-
o all'unione elettrolitica degli anioni e rispondente alla formula:



Sottoposto infatti all'elettrolisi il sale sodico dell'etere ciano-
onico in soluzione acquosa, si otteneva, alla fine dell'operazione,
prodotto ben cristallizzato, che fu riconosciuto come l'unione
trolitica degli anioni, per le seguenti ragioni:

1° L'analisi dà una percentuale di carbonio, idrogeno, azoto
i CN, quest'ultimo determinato sotto forma di cianuro d'argento
'argento metallico, corrispondente alla formula data.

2° L'etere cianomalonico è liquido: il prodotto ottenuto dopo

(1) American chemical Journal, vol. 16, pag. 569.

l'azione della corrente elettrica è solido, benissimo cristallizzato in rombi, che, se la cristallizzazione non viene disturbata, raggiungono la dimensione di un mezzo centimetro di lato.

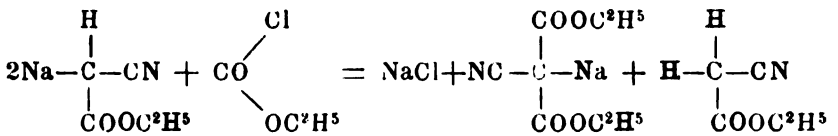
3° L'etere cianomalonico acidificato dà con una goccia di percloruro di ferro una intensissima colorazione rossa: il prodotto da noi ottenuto nelle medesime condizioni — non dà alcuna colorazione col cloruro ferrico.

4° L'etere cianomalonico è solubile negli alcali: il nostro prodotto è insolubile.

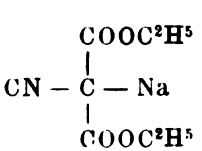
5° Il peso molecolare del prodotto elettrosintetico (determinazioni crioscopiche in benzolo) è doppio di quello dell'etere cianomalonico.

Sperimentalmente si procedette così:

Il sale sodico dell'etere cianomalonico fu preparato secondo il metodo indicato da Haller [1], sciogliendo etere cianacetico in alcool assoluto, aggiungendo a questa soluzione alcoolato sodico ed etere clorocarbonico. Le proporzioni stechiometriche sono calcolate secondo la seguente reazione:



Unica modificazione apportata al metodo di Haller è stata la seguente: distillato l'alcool del miscuglio e ripreso il residuo con acqua; Haller suggerisce di lasciar la soluzione a sè sotto ad una campana ad essiccazione fino ad ottenere da essa la cristallizzazione del derivato sodico



ma l'attendere che questo precipitato aghiforme si presenti è cosa

(1) Annales de chimie et de physique, VI série, vol. 16, pag. 426,

estremamente lunga; noi attendemmo più di 15 giorni senza ottenere il minimo accenno di cristallizzazione. Si ricorse perciò all'evaporazione diretta: si formò tosto un olio rosso, denso, che quindi si rapprese riducendosi ad una massa cristallina e trasmise la cristallizzazione a tutta la massa liquida. Osservazioni microscopiche ed una determinazione d'azoto ci confermarono la purezza del sale sodico ottenuto.

Questo sale fu sciolto in acqua e quindi sottoposto alla corrente elettrica.

La cellula elettrolitica era formata di un semplice Becker in cui erano immerse due lamine di platino. Al chiudersi del circuito si osservava che, mentre avveniva un forte svolgimento di idrogeno, al polo positivo non si sviluppavano che minime tracce di ossigeno, fenomeno questo che sempre accompagna i processi elettrosintetici e che quindi subito ci dava a divedere come un processo elettrosintetico realmente avvenisse.

Infatti dopo breve tempo apparirono alla superficie del liquido elettrolita delle goccioline d'olio giallastro che aumentavano mano a mano e quindi si condensavano, si raggrumavano e finivano per diventare una massa cristallina. Anche all'elettrodo positivo si conglomeravano parecchie di queste goccioline densissime, solide quasi, mentre altre erano sparse per l'elettrolita, altre infine erano cadute in fondo alla cellula elettrolitica.

Tolto meccanicamente questo prodotto, lo si distese su una mattonella porosa abbandonandolo per qualche tempo a sè.

Si otteneva alla fine un prodotto cristallino, bianchissimo, insolubile in acqua, solubilissimo in alcool, etere, cloroformio e benzolo.

Qui giova osservare come il rendimento di tal prodotto vari con l'intensità della corrente che agisce durante l'elettrolisi e la concentrazione dell'elettrolita.

Quando la concentrazione dell'elettrolita è piuttosto forte, il prodotto elettrolitico si presenta oleoso e stenta a cristallizzare anche disteso su mattonella, ove, evidentemente, parte del prodotto va perduta. Diminuendo la concentrazione si va mano mano ottenendo un prodotto che si mostra più facile alla cristallizzazione, e si può giungere al punto da ottenerlo cristallino e bianco, quindi

in un grado di purezza già rimarchevole, nella stessa cellula elettrolitica.

Le condizioni migliori che abbiamo potuto accertare per la nostra elettrolisi sono le seguenti:

Intensità di corrente	Concentrazione
0,2 — 0,25 ampères	1 %

In tali condizioni il rendimento è del 21 %.

Come mezzo di soluzione per la purificazione del prodotto scegliemmo l'alcool al 60 %. Dopo due cristallizzazioni ottenemmo un prodotto benissimo cristallizzato, dal punto di fusione costante a 56°-57°.

Tale composto fu sottoposto all'analisi:

I. gr. 0,2685 dettero cc. 16,2 di N alla temperatura di 16°,5 ed alla pressione di 757 mm.

II. gr. 0,2504 dettero cc. 15,7 di N alla temperatura di 20°,5 ed alla pressione di 762,6 mm.

III. gr. 0,2479 dettero gr. 0,4423 di CO_2 e gr. 0,123 di H^2O.

Calcolato per			Trovato I	Trovato II	Trovato III
H^5C^2OOC	$COOC^2H^5$	C: 48,60 %	—	—	48,64
$NC - C - C - CN$	$+ 1\frac{1}{2} H^2O$	H: 5,82 %	—	-	5,48
H^5C^2OOC	$COOC^2H^5$	N: 7,08 %	6,99	7,17	—

Però siccome l'acqua di cristallizzazione non può determinarsi, poichè a 100° la sostanza non resiste, si decompone e non raggiunge mai un peso costante, così poteva rimanere il dubbio che non si trattasse più di un cianocomposto, ma eventualmente di un'amide, cioè che il gruppo CN si fosse trasformato in un gruppo $CONH^2$, sicchè la sostanza fu sottoposta ad un'analisi di acido cianidrico.

Seguendo il metodo di Feldhaus [1], quantità pesata della sostanza fu trattata con nitrato d'argento ammoniacale. La sostanza

[1] quantitativa, première partie, pag. 415.

presentava difficoltà grande a sciogliersi, nè si giungeva a discioglierla se non con un prolungato riscaldamento a bagno maria e con un fortissimo eccesso di ammoniaca, segno questo che il gruppo « ciano » presentava resistenza a staccarsi dal nucleo totale della molecola.

Poscia, a freddo, il cianuro d'argento fu precipitato mediante acidificazione con acido nitrico. Quindi su filtro seccato a 100° fu determinato il cianuro d'argento, che, calcinato, fu poi controllato allo stato d'argento metallico.

I. gr. 0,3482 di sostanza dettero gr. 0,2288 di Ag CN.

II. gr. 0,3482 di sostanza dettero gr. 0,1839 di Ag.

Calcolato per		Trovato I	Trovato II
H^5C^2OOC — C(CN) — C(CN) — $COOC^2H^5$ + 1 ½ H^2O	Ag. CN:	67,84 %	65,47 %
	Ag.	54,68 %	52,81 %

Del nostro prodotto abbiamo inoltre fatto due determinazioni di peso molecolare (determinazioni crioscopiche in benzolo):

Punto di congelazione del benzolo: + 5°,72

I. gr. 0,3108 di sostanza, disciolti in gr. 13,0380 di benzolo, portano il punto di congelazione di questo a + 5,40°.

II. gr. 0,4038 di sostanza disciolti in gr. 13,0380 di benzolo, ne portano il punto di congelazione a + 5,32°.

Peso molecolare calcolato per		Trovato I	Trovato II
H^5C^2OOC — C(CN) — C(CN) — $COOC^2H^5$ + 1 ½ H^2O	395	364	377

Il nostro prodotto fu anche sottoposto alla distillazione; ma questa non potè effettuarsi nè a pressione ordinaria, nè nel vuoto, poichè esso si decomponeva con violenza.

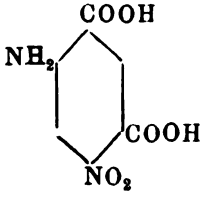
Sull'ossidazione del 4.6-nitroamino-1.3-metaxilene.

Nota di G. ERRERA e R. MALTESE.

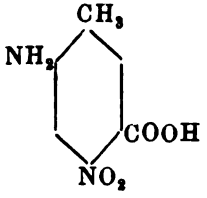
(*Giunta il 24 marzo 1905*).

L'ossidazione con permanganato potassico del 4.6-nitrobiacetilamino-1.3-metaxilene dà origine ad un miscuglio complesso costituito dall'acido 4.6-nitroamino-1 3-isoftalico, da due acidi 4.6-nitroamino-1.3 metatoluici isomeri, e dai loro derivati monoacetilici.

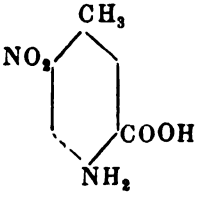
La formula di struttura dell'acido nitroaminoisoftalico risulta senza ambiguità da quella della nitroxilidina da cui deriva, ed è



Ai due acidi nitroaminometatoluici non si possono evidentemente attribuire che le formule

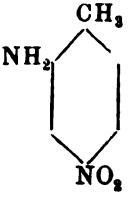


I



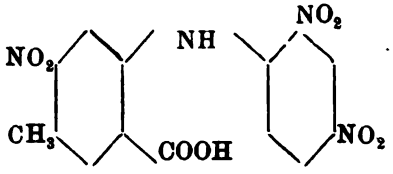
II

Ora l'uno di essi, e precisamente quello che fonde a 235°, riscaldato con acido solforico alla temperatura di 200° circa, perde una molecola di anidride carbonica e si trasforma nella nitrotoluidina

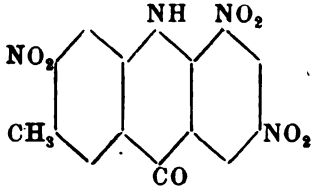


La sua formula di struttura non può essere perciò che la I.

All'altro acido p. f. 239°-240° rimane quindi la formula II. La prova diretta della sua costituzione fu data, non co ne per il primo, poichè la eliminazione di anidride carbonica è accompagnata da decomposizione completa della sostanza, ma nel modo seguente. L'acido si condensa facilmente colla clorodinitrobenzina (1.2.4) per dare origine ad un acido 4-metadinitrofenilamino-6-nitro-1.3-metatoluico



Da questo, per riscaldamento con acido solforico concentrato, si elimina una molecola d'acqua e si forma il 2.4.6-trinitro-7-metilacridone



E siccome la eliminazione d'acqua e la formazione del nucleo intermedio possono avvenire soltanto se il gruppo amidico occupa la posizione orto rispetto al carbossile, rimane dimostrato che l'acido p. f. 239°-240° possiede la struttura indicata dalla formula II.

Si tentò inoltre la riduzione dell'acido nitroaminoisoftalico colla speranza di ottenerne il corrispondente acido diaminoisoftalico. Invece, come fu osservato in casi analoghi, si sviluppa anidride carbonica e risulta soltanto del cloridrato di metafenilendiamina.

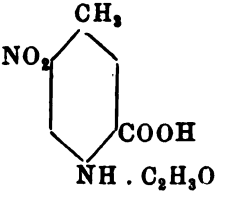
PARTE SPERIMENTALE.

L'ossidazione del 4.6-nitrobiacetilamino-1.3-metaxilene fu condotta come è descritto nella nostra nota sui « derivati del metaxi-

lene» [1], invece però di precipitare il miscuglio degli acidi dalla soluzione dei sali potassici, la si portò a secco, e si esaurì con alcool bollente il residuo ben polverizzato. La minor parte rimase indisciolta e fu riconosciuta per il sale potassico dell'acido 4.6-nitroacetilamino-1.3-isoftalico [2], la maggiore si disciolse, ed il liquido alcoolico convenientemente concentrato e raffreddato si rapprese dopo lungo riposo in una massa di cristalli, che venne spremuta alla pompa e sottoposta ad una numerosa serie di cristallizzazioni dall'alcool. Si ottennero così due porzioni, l'una, già all'aspetto omogenea, costituita dagli aghi gialli del sale potassico dell'acido 4-acetilamino-6-nitro-1.3-metatoluico, l'altra costituita dal miscuglio del detto sale con quello dell'isomero 6-acetilamino-4-nitro-1.3-metatoluico.

Le acque madri alcooliche, insieme ai sali potassici sopraindicati contengono quelli assai più solubili degli acidi non acetilizzati. Il metodo di trattamento migliore consiste nel mettere in libertà il miscuglio degli acidi, farlo bollire con anidride acetica cui fu aggiunta una piccola quantità di acetato sodico, ritrasformare i derivati acetilici nei sali potassici, e cristallizzare finalmente dall'alcool in presenza di carbone animale. Ci si è ridotti così di nuovo alla separazione dei sali di potassio dei due acidi nitroacetilaminometatoluici isomeri.

Acido 4-acetilamino-6-nitro-1.3-metatoluico



Gli aghi gialli omogenei precedentemente ottenuti, vennero disciolti in acqua e decomposti con acido cloridrico; l'acido precipitatosi venne purificato per cristallizzazione dall'etere acetico e diede all'analisi i numeri richiesti da un derivato monoacetilico

(1) Questa Gazzetta, XXXIII, II, 277 (1903).
(2) Loco citato, pag. 285.

dell'acido aminonitrotoluico. Nella ossidazione si stacca anche questa volta uno solo dei due gruppi acetili.

Da gr. 0,2350 di sostanza si ebbero gr. 0,0894 di acqua e gr. 0,4366 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2173 di sostanza si svilupparono cmc. 21 di azoto alla temperatura di 11° ed alla pressione ridotta a zero di 759,6 mm.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{10}O_5N_2$
C	50,67	50,42
H	4,23	4,20
N	11,53	11,76
O	33,57	33,61

L'acido è poco solubile anche nell'acqua bollente dalla quale si separa in laminette; si discioglie difficilmente nella benzina e nello xilene, facilmente nell'acido e nell'etere acetico e nell'alcool, e si separa da questi due ultimi solventi in cristalli bene sviluppati, trasparenti, di color giallo zolfo, che fondono a 223°-225° decomponendosi. Il Dott. Ranfaldi, che ebbe la cortesia di determinarli, mi comunica a questo proposito quanto segue:

Sistema triclino

$$a : b : c = 1,6623 : 1 : 1,0340$$

$$\alpha = 79°,40' \qquad \beta = 64°,4' \qquad \gamma = 105°,33'$$

Forme osservate: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$

Combinazioni osservate: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}11\}$ v. fig. 1

$\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ v. fig. 2

Angoli	N.	Limiti	Medie	Calcolati
001 : 010	4	79°,20′ — 80°,7′	79°,40′	*
001 : 100	4	63°,36′ — 64°,16′	64°,4′	*
001 : $\bar{1}11$	2	49°,17′ — 49°,23′	49°,20′	*
100 : $\bar{1}11$	2	38°,12′ — 38°,16′	38°,14′	*
100 : 010	6	104°,58′ — 106°,33′	105°,33′	*
$\bar{1}11$: $\bar{0}10$	1	—	55°,36′	55°,39′,44″
$\bar{1}11$: 001	5	55°,2′ — 56°,36′	55°,37′	55°,8′,45″
$\bar{1}11$: 010	4	32°,20′ — 33°,26′	32°,46′	32°,56′,14″
$\bar{1}11$: $\bar{1}00$	5	72°,24′ — 73°,32′	72°,49′	73°,3′,18″

I cristalli sono costantemente allungati secondo (001) e non di rado schiacciati secondo (100). Il loro abito più frequente è rappresentato nella fig. 2; rarissimi sono quelli rappresentati dalla fig. 1. Presentano la combinazione di tutte le forme osservate, ad eccezione di pochi sui quali non si riscontra la ($\bar{1}11$), sempre subordinata alla (001). Le (100), (010), ($\bar{1}11$) sono le faccie predominanti. Le faccie presentano molto spesso poliedria.

Sfaldatura facile e perfetta secondo (001).

Bisettrice acuta normale a (001). Doppia rifrazione negativa. Non furono possibili ulteriori osservazioni ottiche.

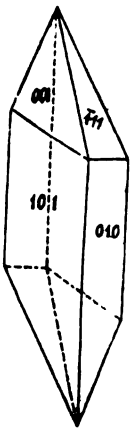


Fig. 1

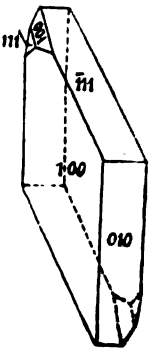


Fig. 2

Sale potassico $C_9H_9O_3N_2.COOK$. — Il sale fu preparato in istato di purezza neutralizzando l'acido con carbonato potassico, portando a secco e cristallizzando il residuo dall'alcool ordinario. Se il sale si separa rapidamente tutto il liquido si rapprende in una massa di aghi sottilissimi, se lentamente, assume l'aspetto di aghi gialli splendenti ben definiti. E' quasi insolubile nell'alcool assoluto anche bollente, solubilissimo

invece nell'acqua; nell'alcool a 93 % si scioglie poco a caldo, assai di più a freddo. L'analisi diede i risultati seguenti.

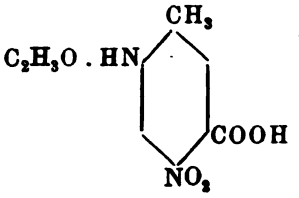
Da gr. 0,3170 di sostanza si ebbero gr. 0,0994 di solfato potassico.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_9O_5N_2K$
K	14,06	14,13

Gli stessi caratteri presenta pure il sale potassico che servì alla preparazione dell'acido, però ad onta delle ripetute cristallizzazioni vi abbiamo sempre trovata una quantità di potassio un po' superiore a quella richiesta dalla formula.

Acido 6-acetilamino-4-nitro-1.3-metatoluico



Il miscuglio dei sali potassici dei due acidi nitroacetilamino-metatoluici del quale fu parola più sopra, venne disciolto in acqua e decomposto con acido cloridrico. Si separò una massa pastosa che rapidamente solidificò e che, dopo ridotta in polvere, venne ripetutamente esaurita con acqua bollente, finchè la solubilità, dapprima abbastanza considerevole, fosse diminuita e rimanesse costante. Il residuo è acido 4-acetilamino-6-nitro-1.3-metatoluico.

La parte discioltasi nell'acqua calda e separatasi quasi completamente a freddo, venne asciugata e fatta bollire con una piccola quantità di etere acetico che asportò tutto l'acido 4-acetilamino-6-nitro-1.3-metatoluico, mentre lasciò indisciolta la maggior parte del nuovo isomero. Il residuo venne lavato alla pompa con etere acetico freddo e purificato per cristallizzazione dall'alcool. L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,1315 di sostanza si ottennero gr. 0,0533 d'acqua e gr. 0,2433 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2022 di sostanza si svilupparono cmc. 19,8 di azoto alla temperatura di 13°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 761,7 mm.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{10}O_5N_2$
C	50,46	50,42
H	4,50	4,20
N	11,59	11,76
O	33,45	33,61

L'acido 6-acetilamino-4-nitro-1.3-metatoluico cristallizza dall'alcool in laminette splendenti di color giallo paglierino chiaro. La minore intensità nel colore in confronto a quello del composto isomero, si ritrova del resto in tutti i derivati. Per quanto si può giudicare da esperienze soltanto qualitative, la sua solubilità nei solventi ordinarii sarebbe in generale minore di quella dell'acido isomero fatta eccezione per l'acqua per la quale avverrebbe il contrario. Fonde a 254°-255° decomponendosi.

Riguardo al rendimento, esso si forma in quantità molto minore dell'altro.

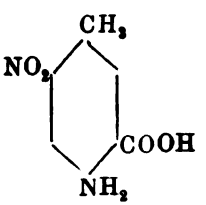
Sale potassico $C_9H_9O_3N_2 . COOK$. — Lo si preparò neutralizzando l'acido con carbonato potassico, e cristallizzando il residuo secco dall'alcool ordinario. Si presenta sotto forma di scagliette quasi incolore, solubilissime nell'acqua, quasi insolubili nell'alcool assoluto, anche bollente. Le soluzioni acquose sono gialle.

Da gr. 0,1367 di sostanza si ebbero gr. 0,0425 di solfato potassico.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_9O_3N_2K$
K	13,94	14,13

Acido 4-amino-6-nitro-1.3-metatoluico



Lo si ottiene disciogliendo il suo derivato acetilico ad una temperatura dai 100° ai 120° nell'acido solforico del commercio addizionato di circa metà del suo volume d'acqua. Aggiungendo poca acqua si separa per raffreddamento una massa di cristalli incolori, che si ridisciolgono a caldo, per riprecipitare a freddo, e che sono senza dubbio costituiti dal solfato dell'amidoacido. Se si continua a diluire con acqua scompaiono i cristalli incolori, per dar luogo ad un precipitato rosso arancio dell'amidoacido libero. Prima di filtrare è bene neutralizzare con ammoniaca la maggior parte dell'acido solforico, che terrebbe disciolta una piccola quantità del prodotto, si lava sul filtro con acqua e si cristallizza dall'alcool, o dall'etere acetico.

Da gr. 0,2146 di sostanza si ebbero gr. 0,0759 d'acqua e gr. 0,3852 di anidride carbonica.

Da gr. 0,1466 di sostanza si svilupparono cmc. 17,4 di azoto alla temperatura di 11° ed alla pressione ridotta a zero di 765,2 mm.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8O_4N_2$
C	48,95	48,98
H	3,93	4,08
N	14,26	14,29
O	32,86	32,65

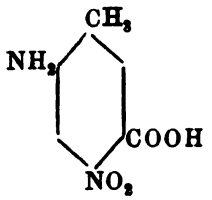
L'acido 4-amino-6-nitro-1.3 metatoluico è pochissimo solubile nell'acqua, poco nella benzina, molto di più nell'alcool e nell'etere acetico. Da questi due ultimi solventi si separa in cristallini rossi, splendenti, trasparenti, talora isolati, più spesso uniti in croste, che fondono a 239°-240° decomponendosi. I sali dei metalli alcalini sono colorati in giallo.

Una soluzione del composto nell'acido solforico concentrato si conserva inalterata fin verso i 200°; al disopra ha luogo uno sviluppo abbondante di gaz, probabilmente anidride carbonica, ma dal prodotto della reazione non siamo riusciti ad isolare che una polvere bruna, insolubile tanto negli acidi che nelle basi, indizio di una alterazione profonda della molecola.

L'*etere metilico* $C_7H_7O_2N_2 . COOCH_3$ fu preparato saturando

con acido cloridrico una soluzione del derivato acetilico nell'alcool metilico; l'eterificazione è quindi accompagnata dalla eliminazione dell'acetile. Come avviene eterificando l'acido nitroacetilamino-isoftalico, quando il liquido è quasi saturo di gaz si separano degli aghetti bianchi costituiti da un cloridrato. L'etere purificato coi noti metodi fu, per il punto di fusione, 128°, e per il complesso dei suoi caratteri, riconosciuto identico a quello descritto nella memoria sopracitata (pag. 289), ed ottenuto eterificando direttamente il miscuglio greggio degli acidi.

Acido 6-amino-4-nitro-1.3-metatoluico



Quest'acido fu preparato disciogliendo il suo derivato acetilico nell'acido solforico del commercio (per 1 gr. del composto da saponificare, 3,5 gr. di acido solforico) ad una temperatura tra i 150° e i 155°. Dopo un quarto d'ora di riscaldamento, si versò in acqua il prodotto della reazione, si neutralizzò con ammoniaca la maggior parte dell'acido solforico libero, ed il precipitato giallo si purificò cristallizzandolo dall'acqua bollente. Nel diluire con acqua non si osservò la formazione di cristalli incolori del solfato dell'amidoacido, come nel caso del composto isomero. All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

Da gr. 0,1534 di sostanza si ebbero gr. 0,0613 d'acqua e gr. 0,2755 di anidride carbonica.

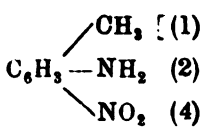
Da gr. 0,1629 di sostanza si svilupparono cmc. 19,5 di azoto alla temperatura di 13° ed alla pressione ridotta a zero di 758 mm.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8O_4N_2$
C	48,86	48,98
H	4,44	4,08
N	14,13	14,29
O	32,57	32,65

L'acido è poco solubile nell'acqua fredda, di più nella bollente da cui si separa per raffreddamento sotto forma di aghi splendenti di un bel color giallo d'oro. E' facilmente solubile nell'alcool e nell'etere acetico, pochissimo nella benzina. I sali dei metalli alcalini sono colorati in giallo intenso. Ad elevata temperatura si decompone anche prima di fondere, quindi il suo punto di fusione varia a seconda del modo di operare; riscaldato rapidamente in tubo capillare fonde a circa 235°.

Se l'acido, od il suo derivato acetilico, si riscalda in soluzione nell'acido solforico concentrato ad una temperatura di 200° circa, si nota un abbondante sviluppo di anidride carbonica. Quando la reazione è quasi cessata si versa in acqua, si separa per filtrazione una piccolissima quantità di una sostanza bruna formatasi, ed il liquido limpido si rende alcalino con soda. Si precipita così una sostanza che, dopo cristallizzazione dalla benzina, al suo punto di fusione 106°, al sapore dolcissimo ed al complesso delle sue proprietà fu riconosciuta per 4-nitroortotoluidina.



Il rendimento è ottimo.

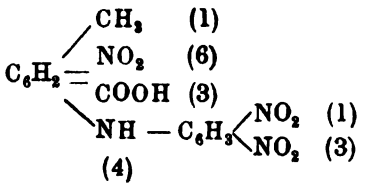
L'*etere metilico* $C_7H_7O_2N_2 . COOCH_3$ fu preparato saturando con acido cloridrico una soluzione nell'alcool metilico dell'acido 6-acetilamino-4-nitro-1.3-metatoluico; anche questa volta si elimina quindi l'acetile. A differenza però degli altri casi analoghi non fu osservata la separazione di un cloridrato. L'etere purificato coi noti metodi fu cristallizzato dall'alcool metilico, dal quale si separa a seconda delle condizioni, o in aghi, o più spesso in cristallini duri, di colore giallo grigio chiaro, fondenti a 169°.

Da gr. 0,1923 di sostanza si svilupparono cmc. 21,5 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di 757 mm.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{10}O_4N_2$
N	13,02	13,33

Acido 4-metadinitrofenilamino-6-nitro-1.3-metatoluico



La reazione tra l'acido 4-amino-6-nitro-1.3-metatoluico e la clorodinitrobenzina (1.2.4) avviene in condizioni uguali a quelle indicate da Jourdan [1] nelle sue sintesi di derivati della acridina. Facendo bollire a ricadere una soluzione di quantità equimolecolari delle due sostanze nell'alcool addizionato di ammoniaca, si vede il liquido riempirsi poco a poco di cristalli rossi aghiformi. Quando i sussulti si fanno troppo violenti si filtra, e le acque madri rese nuovamente alcaline con ammoniaca, se occorre, e rimesse a bollire, continuano a depositare il prodotto di condensazione. La reazione si compie molto lentamente, richiede parecchi giorni anche per quantità di pochi grammi, e cessa prima che tutto l'acido sia esaurito poichè una parte della clorodinitrobenzina viene decomposta dall'ammoniaca; tanto è vero che aggiungendo nuova clorodinitrobenzina ricomincia la separazione degli aghi rossi. Il rendimento è buono, circa il 75 % della teoria.

Questi cristalli sono un sale di ammonio pochissimo solubile, tanto nell'alcool che nell'acqua, ed è appunto questa circostanza, unita alla quasi perfetta insolubilità anche dell'acido che rende difficile il metter questo in libertà per azione dell'acido cloridrico acquoso. Lo scopo si raggiunge meglio sospendendo il sale nell'acido acetico concentrato, facendolo bollire finchè il colore da rosso sia passato a giallo, versando tutto nell'acido cloridrico diluito, e continuando a riscaldare a bagno maria finchè la sostanza abbia assunto un bel color giallo stabile. La si purifica cristallizzandola dall'acido acetico.

Da gr. 0,1739 di sostanza si svilupparono cmc. 22,5 di azoto alla temperatura di 11°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 751,3 mm.

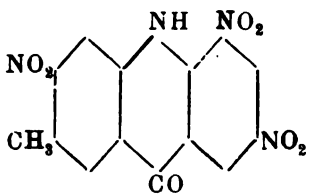
E in cento parti:

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XVIII, 1444 (1885).

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}O_8N_4$
N	15,23	15,47

L'acido 4-metadinitrofenilamino-6-nitro-1.3-metatoluico è poco solubile nei solventi ordinari, dall'acido acetico cristallizza in aghi gialli che riscaldati in tubicino, prima anneriscono, poi fondono a 298°; i sali sono per lo più colorati in rosso.

2.4.6-trinitro 7-metilacridone



Si scioglie l'acido metadinitrofenilaminonitrometatoluico, o il suo sale di ammonio, nell'acido solforico concentrato, ad una temperatura di 130°-135°, per porzioni di gr. 0,5 di sostanza per 4 cmc. d'acido. La soluzione avviene anche a temperatura più bassa, ma richiede un tempo assai più lungo; nelle condizioni suindicate, circa un'ora. Il liquido rosso-bruno così ottenuto si versa in acqua, ed il precipitato verdastro si purifica cristallizzandolo più volte dall'acido acetico, quindi successivamente dallo xilene e dalla benzina. Le ripetute cristallizzazioni hanno per iscopo di allontanare una sostanza bruna, floccosa, poco solubile che si elimina difficilmente.

Siccome la sostanza, quando venga riscaldata, deflagra, l'analisi si dovette fare in tubo chiuso, e condusse ai numeri richiesti da un prodotto risultante dall'acido per eliminazione d'una molecola d'acqua.

Da gr. 0,2506 di sostanza si ebbero gr. 0,0550 d'acqua e grammi 0,4491 di anidride carbonica.

Da gr. 0,1473 di sostanza si svilupparono cmc. 1[illegible],6 di azoto alla temperatura di 11,5° ed alla pressione ridotta a zero di 773,6 mm

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_8O_7N_4$
C	48,88	48,84
H.	2,44	2,32
N	16,13	16,28
O	32,55	32,56

Il composto è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool e nella benzina, un po' di più nello xilene e nell'acido acetico, e si può cristallizzare bene da questi tre ultimi solventi. Dall'acido acetico l'abbiamo ottenuto in cristalli bruni oscuri piuttosto grossi e molto splendenti, dalla benzina in aghi bruno aranciati, che fondono a 253° annerendosi prima.

Le soluzioni neutre, od acide, della sostanza sono di un color giallo bruno, le alcaline di color rosso carminio molto intenso. Le soluzioni, anche diluite, nella potassa si rapprendono rapidamente in una massa gelatinosa costituita da aghi finissimi d'un sale rosso, che si discioglie a caldo per riprecipitare a freddo.

In base alla sua origine si deve ritenere la sostanza come un acridone sostituito: le proprietà acide si possono facilmente spiegare, sia ammettendo la forma tautomera ossidrilica, sia supponendo che l'accumulamento di gruppi negativi nella molecola, renda sostituibile dai metalli l'idrogeno del gruppo NH, come del resto avviene pei nitroderivati superiori della difenilamina. Anche la mancanza della fluorescenza propria all'acridone si può ricondurre alla presenza dei gruppi NO_2, tanto è vero che nemmeno le nitroacridine posseggono la fluorescenza della sostanza madre. (1).

Riduzione dell'acido 4-acetilamino-6 nitro-1.3-isoftalico.

Come fu già indicato nella nota sui derivati del metaxilene, lo scopo principale di queste ricerche era la preparazione dell'acido diossiisoftalico corrispondente all'aminonitroisoftalico descritto a pag. 287 della memoria stessa. Perciò abbiamo tentata la riduzione del suo derivato acetilico (loco citato pag. 285) con stagno ed acido

(1) Gräbe e Caro, Annalen, *158*, 275 (1871). Dalla descrizione che ne fa l'Autore non appare che il dinitroacridone di Cohn (Monatshefte, XXII, 391, (1901) sia fluorescente.

. la reazione avviene facilmente, disgraziatamente però, osservato in casi analoghi [1], si eliminano i due carbos- ome prodotto quasi esclusivo si ottiene con buon rendi- del cloridrato di metafenilendiamina. Infatti l'analisi del otto ricristallizzato dall'acido cloridrico concentrato, e dissec- o sulla potassa caustica diede i risultati seguenti.

Da gr. 0,2422 di sostanza si svilupparono cmc. 30,6 di azoto alla temperatura di 11° ed alla pressione ridotta a zero di 773,5 mm.

Da gr. 0,1942 di sostanza si ebbero gr. 0,3056 di cloruro d'argento.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_{10}N_2Cl_2$
N	15,33	15,47
Cl	38,93	39,23

Fu osservata inoltre la formazione d'una sostanza poco solubile in acqua, che ne cristallizza in foglioline argentee, e che sarà probabilmente il diaminoacido desiderato, ma in quantità troppo piccola per poterla caratterizzare.

Fallita questa via, tenteremo di arrivare allo scopo prefissoci per un'altra, partendo cioè dal 6-nitro-1.3-xilenol (4), ed abbiamo infatti già incominciate le esperienze in proposito.

[1] Faust, Annalen, *160*, 61 (1871). — Wurster, Ber. d. d. chem. Ges., VII, 148 (1874).

Messina, Laboratorio di Chimica generale della R. Università, marzo 1905.

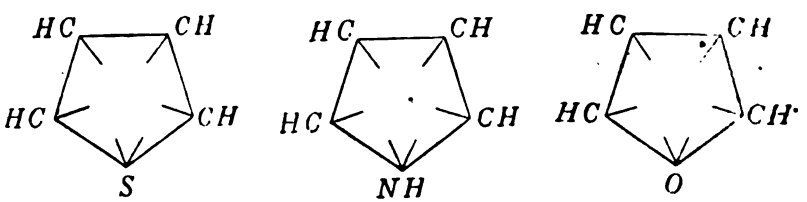
Intorno alle moderne teorie dei doppi legami ed alla formola di costituzione del pirrolo.

Nota di GIACOMO CIAMICIAN.

(*Giunta il 26 marzo 1905*).

In occasione di una mia conferenza sullo sviluppo della chimica del pirrolo negli ultimi 25 anni [1], m'è avvenuto di riflettere sopra un problema a cui da molto tempo non aveva più pensato.

È ben noto che il pirrolo è una assai debole base, ma che acquista tosto il carattere di un'ammina secondaria alifatica quando addiziona una molecola d'idrogeno. Questo brusco passaggio è perfettamente analogo a quello che generalmente si osserva nella riduzione dei composti aromatici, i quali cambiano completamente il loro contegno chimico per addizione d'una sola molecola d'idrogeno e cioè per saturazione di uno solo dei tre legami doppi, che, secondo il concetto kekuleiano, essi dovrebbero contenere. Per spiegare questo fatto Baeyer e Armstrong hanno proposto le cosidette formole centriche, secondo le quali nei derivati del benzolo non esisterebbero più i tre doppi legami di Kekulè, ma le sei valenze disponibili dei sei atomi di carbonio si neutralizzerebbero in modo non bene definito nell'interno della molecola. Bamberger cercò più tardi di applicare le formole centriche anche ai composti polinucleari omociclici ed ai corpi eterociclici. Secondo questo autore nel tiofene, nel pirrolo e nel furano, lo zolfo, l'immino e l'ossigeno si comporterebbero come elementi o gruppi tetravalenti e così anche in questi anelli esisterebbe il cosidetto equilibrio esacentrico:



Queste vedute del Bamberger non incontrarono però il consenso

[1] Tenuta alla società chimica tedesca a Berlino, il 5 novembre 1904 Vedi Berichte der deutschen chem. Gesellschaft vol. 37, pag. 4200.

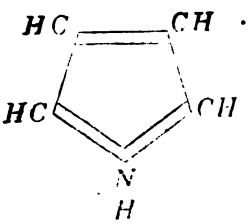
dei chimici, segnatamente perchè le formole centriche dovrebbero rappresentare il massimo grado di resistenza o di saturazione, mentre il pirrolo ed il furano sono composti che non possiedono la stabilità caratteristica del nucleo benzolico.

Oltre a ciò, come io allora feci osservare [1], tali formole sarebbero incompatibili col contegno chimico degli n-ossipirroli i quali, ammettendo l'azoto pentavalente, dovrebbero avere i caratteri degli idrati degli ammoni quaternarj organici, mentre si comportano come derivati dell'idrossilammina:

$$(C_4H_4) \equiv N . OH \qquad\qquad (CH_3)_4 \equiv N . OH .$$

n-ossipirrolo — idrato di tetrametilammonio

Naturalmente ad una simile obbiezione non si eviterebbe con l'altra formola proposta pure dal Bamberger:



la quale starebbe inoltre in disaccordo con la costituzione degli indoli.

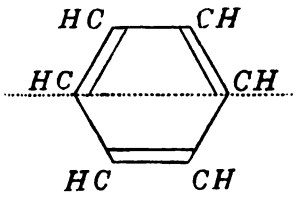
Però io in una Memoria [2] pubblicata nel 1893 assieme al Zanetti concludeva con le seguenti parole: « Il carattere peculiare « dell'immino pirrolico non è dunque la sua tetravalenza, l'azoto « è in esso trivalente come sempre, ma le sue due altre valenze, « che nelle ammine secondarie sono pronte a manifestarsi, si tro- « vano in uno stato latente come quelle che formano i due doppi « legami fra i quattro atomi di carbonio del radicale " C_4H_4 „ ».

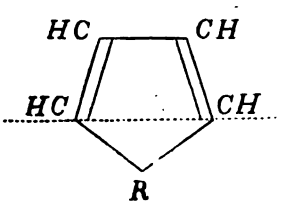
Con ciò l'immino pirrolico, come pure lo zolfo e l'ossigeno nel tiofene e nel furano, verrebbero ad essere comparati per le loro

(1) Vedi G. Ciamician, Berichte 24, 2122. — Bamberger, Annalen der Chemie 273, 373 e Berichte 26, 1946.

(2) Gazz. chim. ital., 23, II, 420 e Berichte, 26, 1711.

due valenze latenti ad uno dei gruppi — CH = CH — dell'anello benzolico:





Per le stesse ragioni, questo era dunque il mio concetto d'allora, per cui i tre doppi legami kekulejani non si manifestano nel benzolo coi loro ordinari caratteri, l'immino pirrolico non è che difficilmente in grado di addizionare una molecola d'un acido monobasico per salificarsi.

In questi ultimi tempi il concetto intorno al significato del doppio legame s'è alquanto modificato e segnatamente nel senso che i legami doppi possono avere in composti diversi, differenti caratteri. Sopra tutto è stato Thiele [1] che nel 1899 ha saputo dare a questo concetto una forma più precisa.

Partendo da alcune osservazioni del Baeyer egli fece vedere che, in molti casi, due doppi legami accoppiati, o come egli s'esprime *conjugati*, hanno proprietà diverse da quelle di due singoli legami doppi non congiunti direttamente insieme. Il sistema

$$— C = C — C = C —$$

si comporta come un gruppo bivalente, cioè come se invece di quattro, contenesse due sole valenze disponibili e queste due valenze si rendono manifeste ai due atomi terminali della catena. Così ad esempio l'acido muconico di Baeyer, si idrogena nel seguente modo:

$$COOH . CH = CH — CH = CH . COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow COOH . CH_2 — CH = CH — CH_2 . COOH$$

e per citare l'esempio più semplice, il butadiene

[1] Annalen der Chemie, 306, 87.

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

addiziona, secondo Thiele, soltanto due atomi di bromo per dare il composto

$$CH_2 . Br - CH = CH - CH_2 . Br .$$

Per rendersi ragione di questo ordine di fatti, Thiele ammette che nel doppio legame non sieno ugualmente impegnate le due valenze di ciascuno dei due atomi di carbonio, ma che invece la seconda valenza si trovi per così dire sdoppiata, in modo che parte di essa vada a formare il doppio legame, mentre parte se ne rimane libera:

$$C - C .$$

Egli parla così di *valenze parziali*, che sarebbero appunto quelle che in ogni singolo doppio legame restano disponibili.

Ora quando due doppi legami sono direttamente accoppiati accade che le due valenze degli atomi di carbonio di mezzo si saturano reciprocamente ed al sistema non rimangono libere che le due valenze parziali estreme.

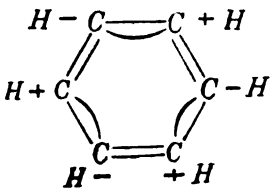
$$C - C - C - C \rightarrow C = C - C = C$$

Per intendere meglio questo modo di rappresentare i fatti, Thiele ammette che le due valenze parziali di ogni legame doppio abbiano una diversa polarità, e che però in quelli accoppiati le due polarità di mezzo si neutralizzano reciprocamente, in certo qual modo, come nell'accoppiamento di due elementi magnetici:

$$\overset{+}{C} = \overset{-}{C} \qquad \overset{+}{C} = \overset{-}{C} - \overset{+}{C} = \overset{-}{C} .$$

Se si concede questo, si comprende subito come nel sistema di tre doppi legami conjugati, quale secondo Kekulè dovrebbe essere il

benzolo, tutte e sei le valenze parziali vengano a scomparire, dando al complesso il carattere di composto saturo.



Alle vedute di Thiele sono state mosse recentemente delle obbiezioni, perchè sono stati trovati vari casi in cui doppi legami coniugati non hanno il contegno preveduto dalla sua teoria. Hinrichsen [1] ha trovato che alcuni composti della formola:

$$R - \underset{1}{CH} = \underset{2}{CH} - \underset{3}{CH} = \underset{4}{C}\begin{matrix} R_{\prime} \\ R_{\prime\prime} \end{matrix}$$

in cui R, $R_{\prime}$ e $R_{\prime\prime}$ sono radicali negativi diversi, come ad esempio

$$C_6H_5 - \underset{1}{CH} = \underset{2}{CH} - \underset{3}{CH} = \underset{4}{C}(COOCH_3)_2$$

oppure

$$C_6H_5 - \underset{1}{CH} = \underset{2}{CH} - \underset{3}{CH} = \underset{4}{C}\begin{matrix} C_6H_5 \\ COOC_2H_5, \end{matrix}$$

addizionano bromo al doppio legame (1,2) invece che ai due atom di carbonio estremi:

$$R - CHBr - CHBr - CH = C\begin{matrix} R_{\prime} \\ R_{\prime\prime} \end{matrix}.$$

Questi fatti dimostrano senza dubbio che la teoria delle valenze parziali non va intesa in modo così generico come forse Thiele aveva supposto, e Hinrichsen ha certamente ragione quando osserva che sull'addizione ai doppi legami di un composto non saturo deve influire il carattere negativo o positivo dei radicali

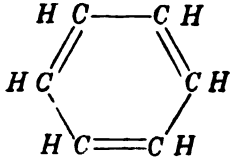
[1] Annalen der Chemie 336, 168 e 323.

presenti nella molecola. Può darsi benissimo che l'addizione ad una coppia di legami coniugati avvenga in modo normale, cioè secondo la regola di Thiele, soltanto quando la molecola abbia una *costituzione simmetrica* non solo relativamente al numero, ma anche al carattere chimico dei radicali uniti alla catena fondamentale. Questo appunto si verifica nei citati casi dell'acido muconico e del butadiene. Io credo però che, tenendo conto di ciò, la teoria di Thiele, malgrado questa restrizione, possa essere invocata per rendersi ragione del contegno dei doppi legami nel benzolo ed in altri composti aromatici.

Il fatto essenziale, su cui Thiele ha con ragione richiamato l'attenzione dei chimici, non è infine che questo: nei composti organici vi *possono* essere due doppi legami conjugati i quali equivalgono a due anzichè a quattro valenze. Se dunque vi sono composti in cui il complesso

$$-CH=CH-CH=CH-$$

funziona da bivalente, per una compensazione dei d ue doppi legam conjugati, non deve recare meraviglia, se il sistema kekulejano del benzolo



si mostra indifferente. E però questa analogia basta a render conto del carattere aromatico e non v'è più bisogno di ammettere una nuova specie di legami, quali dovrebbero essere i cosidetti legami centrici o diagonali.

Ora si domanda se simili considerazioni siano da ripetersi a proposito della intima costituzione degli anelli pentatomici del tiofene, del pirrolo e del furano. A me pare di si. Il contegno di questi corpi si accosta molto a quello dei composti aromatici, ma in grado diverso. Il tiofene corrisponde in modo veramente meraviglioso al benzolo ed assai marcata è l'analogia del pirrolo coi fenoli; il furano invece è, fra i tre, quello che più si allontana

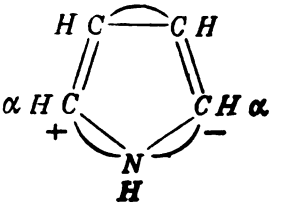
dai corpi aromatici e che più ricorda nel suo contegno quello delle sostanze non sature della serie alifatica.

Si potrebbe quindi ammettere che le valenze parziali del complesso

$$-CH=CH-CH=CH-$$

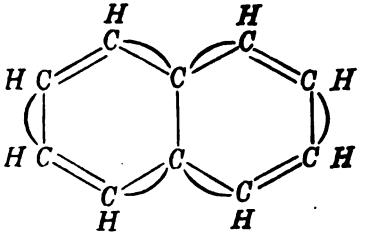
siano più o meno neutralizzate dalle due valenze latenti dello zolfo, dell'azoto e dell'ossigeno nei tre anelli ora considerati, in modo che lo zolfo eserciti il massimo e l'ossigeno il minimo effetto.

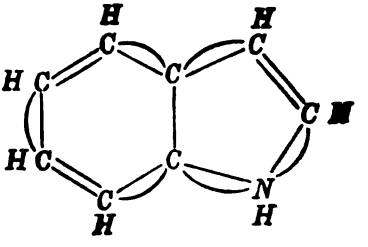
Nel pirrolo le cose si presenterebbero nel seguente modo. Le due valenze parziali del complesso C_4H_4, dotate di diversa polarità, verrebbero a saturare parzialmente le due valenze latenti dell'azoto iminico



e però entrerebbero in concorrenza con quelle dell'idrogeno e del radicale alogenico degli acidi nella salificazione. Il pirrolo deve essere però una base assai più debole di quanto, senza altre considerazioni, lo farebbe apparire la sua costituzione chimica. Questo modo di rappresentare i fatti viene, come si vede, a coincidere col concetto da me espresso nel 1893.

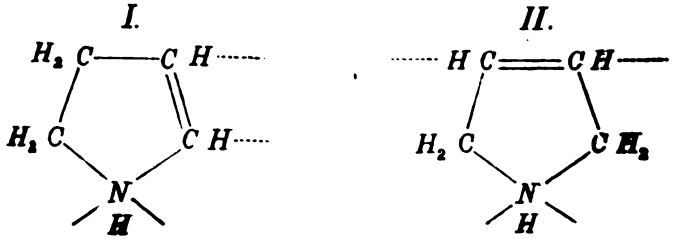
L'indolo corrisponde perfettamente alla naftalina rappresentando questa colla formola di Thiele,





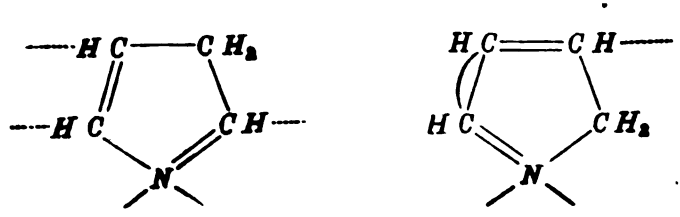
come il carbazolo all'antracene.

Ora quando il pirrolo addiziona una molecola d'idrogeno avviene un mutamento analogo a quello che si compie nella parziale riduzione dei derivati benzolici. Il compenso fra le valenze latenti cessa ed il pirrolo perde i suoi caratteri aromatici speciali per diventare una ammina secondaria alifatica. Coi simboli di Thiele questo cambiamento può essere rappresentato nel seguente modo:



Siccome nel pirrolo le valenze parziali delle posizioni α α non sono interamente compensate dalle valenze latenti dell'immino, così è assai probabile che nell'idrogenazione diretta, gli atomi di idrogeno vadano a saturarle e però che alla pirrolina ordinaria spetti la seconda delle due formole soprascritte.

Ma il pirrolo può perdere il suo carattere aromatico anche senza idrogenarsi e soltanto per una interna isomerizzazione, analoga a quella dei fenoli, quando diventano chetoni. Come è stato recentemente dimostrato da Angeli e da Plancher [1], vi sono parecchi derivati pirrolici, che corrispondono ad uno dei due seguenti schemi, nei quali, come nelle pirroline, il compenso delle valenze latenti dell'azoto non è più possibile e però questi derivati del pirrolo si salificano prontamente con gli acidi.

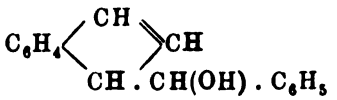


Intorno all'influenza dei doppi legami sul contegno e carattere

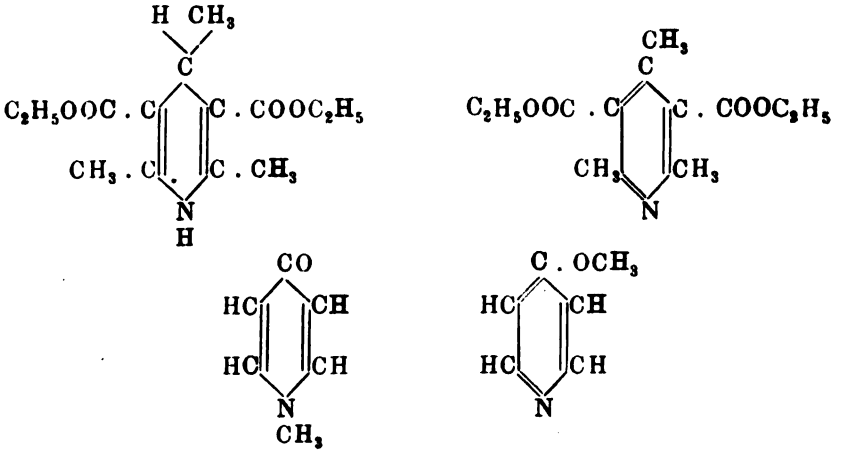
[1] Vedi il mio citato discorso.

dei composti organici sono state fatte, qualche tempo fa, dal Marckwald [1] importanti esperienze e considerazioni. Egli a più riprese ha dimostrato che il doppio legame etilenico ha carattere negativo e che in tal senso influisce sui gruppi che ad esso sono direttamente congiunti. Ad es. nell'indene il doppio legame dell'anello pentatomico influenza il gruppo metilenico come se esso fosse unito ad un carbonile e però i suoi due idrogeni reagiscono in modo caratteristico coll'acido nitroso e colla benzaldeide. Si ottengono i seguenti composti:

e



Per queste ragioni Marckwald ammette che l'immino pirrolico trovandosi interposto fra due doppi legami, deve necessariamente perdere il suo carattere basico. Egli compara però il pirrolo alla difenilammina, che appunto è assai debole base. A questo raffronto si potrebbe aggiungere quello dell'etere diidrocollidindicarbonico di Hantzsch, che non è punto basico e lo diviene perdendo due atomi di idrogeno, trasformandosi cioè in composto piridico, e dei due eteri metilici della γ-ossipiridina di Lieben e Haitinger [2], di cui soltanto quello ossimetilico ha carattere decisamente alcalino



[1] Vedi W. Marckwald, Annalen der Chemie, vol. 274, pag. 331 e vol. 279 pagina 1, ed inoltre Berichte, 28, 114 e 1501.
[2] Monatshefte für Chemie, 6, 309 e 321.

L'immino, nell'aggruppamento:

$$-CH=CH.\underset{H}{N}.CH=CH-,$$

sarebbe dunque quasi privo della facoltà di combinarsi con gli acidi per la immediata vicinanza di due doppi legami.

Ora si domanda se i due modi di considerare i fatti, cioè quello derivante dalla teoria di Thiele e quello di Marckwald si trovino in contraddizione e però si debba scegliere fra l'una o l'altra interpretazione.

Certamente allo stato attuale della nostra scienza una esauriente risposta definitiva non può esser data; fino che il concetto di valenza non ha acquistato un significato fisico più preciso, questioni come la presente non possono essere risolute con sicurezza e rimane sempre il campo troppo aperto ai capricci dell'arbitrio. A me pare però, senza poter dare in proposito ragioni di valore stringente ed assoluto, che i fatti posti in rilievo dal Thiele e quelli trovati dal Marckwald siano nella loro essenza dell'istessa indole e che le due interpretazioni vengano ad esprimere un medesimo concetto.

Che il doppio legame etilenico e quello carbonilico possano avere analogo effetto lo si può agevolmente comprendere

$$>C=C< \qquad >C=O$$

in tutti e due i modi, perchè non è difficile immaginare, anche nel senso inteso dal Thiele, che le valenze insoddisfatte del doppio legame abbiano un'influenza acidificante. Il valore della teoria di Thiele sta per me nel fatto che essa dà inoltre ragione della reciproca influenza che due o più doppi legami direttamente congiunti *possono* esercitare tra di loro.

Bologna, dicembre 1904.

Note di laboratorio.

Di GIACOMO PONZIO.

(*Giunta il 5 aprile 1905*).

Diisobutilchetone (valerone) — $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. — Su questo chetone si trovano ancora riferiti nella letteratura chimica i dati di Schmidt [1] il quale credette di averlo ottenuto dalla distillazione secca dell'isovalerato di calcio e gli attribuì il punto di ebollizione 181°-82°. Io l'ho preparato facendo agire sullo zincoisobutile $Zn[CH_2 . CH(CH_3)_2]_2$ il cloruro di isovalerile $(CH_3)_2CH . CH_2 . COCl$ ed ho trovato che bolle a 164°-66° (colonna nei vapori, $H_0 = 741$ mm.).

Gr. 0,2337 di sostanza fornirono gr. 0,2729 di acqua e gr. 0,6522 di anidride carbonica.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_9H_{18}O$
Idrogeno	12,97	12,67
Carbonio	76,12	76,05

Il suo *semicarbazone* $(CH_3)_2CH . CH_2 . C(N . NHCONH_2) . CH_2 . CH(CH_3)_2$ cristallizza dagli eteri di petrolio in laminette bianche, fusibili a 115°.

Gr. 0,1474 di sostanza fornirono cc. 27 di azoto ($H_0 = 744,6$ $t = 17°$), ossia gr. 0,030905.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{10}H_{21}N_3O$
Azoto	20,96	21,10

Isonitrosobenzilacetone — $C_6H_5 . CH_2 . C(NOH) . CO . CH_3$. — La preparazione di questo composto col metodo di Ceresole [2] (dal sale di bario dell'acido benzoilacetico e acido nitroso) è, come riconosce detto Autore, molto lunga e difficile. Lo si può invece ot-

[1] Berichte, 5, 600 (1872).
[2] Berichte. 15, 1876 (1882).

enere facilmente e con ottimo rendimento aggiungendo alla soluzione, raffreddata in ghiaccio, di gr. 4,6 di sodio in gr. 92 di alcool assoluto, gr. 23,4 di nitrito di isoamile e gr. 29, 5 di benzilacetone, lavando, dopo qualche giorno di riposo, il liquido alcalino con etere e saturandolo con anidride carbonica. L'isonitrosochetone si separa così allo stato solido e si può poi avere cristallizzato dagli eteri di petrolio, in lunghi e splendidi aghi fusibili 80°-81°.

Gr. 0,4250 di sostanza fornirono, secondo Kjeldahl, gr. 0,04267 ammoniaca, ossia gr. 0,03514 di azoto.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{10}H_{11}NO_2$
Azoto	8,24	7,90

Azione della fenilidrazina sugli acildinitroidrocarburi. — Trattando l'isobutirildinitroetano $(CH_3)_2CH . CO . C(N_2O_4) . CH_3$, sciolto acido acetico perfettamente anidro, colla quantità equimolecolare di fenilidrazina, lasciando il tutto in riposo per 10-12 giorni trattando quindi con acqua si separa dell'*isobutirilfenilidrazina* $(CH_3)_2CH . CO . NH . NHC_6H_5$, la quale cristallizzata dall'acqua si presenta in foglioline incolori, fusibili, conforme ai dati di Böling e Tafel [1], a 140°.

Gr. 0,1206 di sostanza fornirono cc. 17 di azoto ($H_0 = 730,62$ $= 18°$), ossia gr. 0,019008.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{10}H_{14}N_2O$
Azoto	15,83	15,73

Operando nello stesso modo, dall'isovalerildinitroetano $(CH_3)_2CH . CH_2 . CO . C(N_2O_4) . CH_3$ si ottiene l'*isovalerilfenilidrazina* $(CH_3)_2CH . CH_2 . CO . NH . NHC_6H_5$ che cristallizza dall'alcool acquoso in laminette bianche fusibili, conforme ai dati di Autenrieth [2], a 112°.

Gr. 0,1758 di sostanza fornirono cc. 21,7 di azoto ($H_0 = 749,54$ $= 16°$), ossia gr. 0,025110.

(1) Berichte, 25, 1552 (1892).
(2) Berichte, 31, 2635 (1898).

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{11}H_{16}N_2O$
Azoto	14,26	14,58

Siccome tanto nell'un caso quanto nell'altro nelle acque acetiche si riscontra dinitroetano $CH_3 . CH(N_2O_4)$, così la reazione fra gli acildinitroidrocarburi e la fenilidrazina si può interpretare nel seguente modo:

$$\begin{array}{l} R.CO \\ CH_3.C(N_2O_4) \end{array} + \begin{array}{l} HN.NHC_6H_5 \\ H \end{array} = RCONH.NHC_6H_5 + CH_3.CH(N_2O_4)$$

Azione dell'acido bromidrico sull'acido erucico. — L'acido bromidrico agendo su un acido non saturo come l'acido erucico $C_{22}H_{42}O_2$ dovrebbe dar luogo soltanto alla formazione di un acido monobromobeenico $C_{22}H_{43}BrO_2$, e ciò anche per analogia con quanto succede per l'acido oleico $C_{18}H_{34}O_2$, dal quale Piotrowsky [1] ottenne l'acido bromostearico $C_{18}H_{35}BrO_2$.

Nel caso di cui ora mi occupo l'acido bromidrico, in soluzione acetica, agisce anche in un senso ben diverso, cioè trasforma parzialmente l'acido erucico in acido brassidinico:

$$\begin{array}{l} C_8H_{17} \\ H \end{array}\!\!>C = C<\!\!\begin{array}{l} H \\ C_{11}H_{22}.CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H \\ C_8H_{17} \end{array}\!\!>C = C<\!\!\begin{array}{l} H \\ C_{11}H_{22}.CO_2H \end{array}$$

Questa trasformazione di un acido a configurazione centrosimmetrica come l'acido erucico, in uno a configurazione pianosimmetrica come l'acido brassidinico, era stata finora osservata soltanto per azione dell'acido nitrico da Haussknecht [2], dell'acido nitroso da Reimer e Will [3], e dell'acido solforoso a 200° da M., K. e A. Saytzeff [4]; mi pare perciò non privo di interesse l'accennare alle condizioni nelle quali essa avviene coll'acido bromidrico.

L'acido erucico che ho impiegato nelle mie esperienze prove-

(1) Berichte, *23*, 2531 (1890).
(2) Annalen, *143*. 54 (1867).
(3) Berichte, *19*, 3321 (1886).
(4) Journ. f. prakt. Chem., *50*, 78 (1894).

niva dalla fabbrica Kahlbaum e conteneva (come l'acido, che in altre occasioni, mi ero io stesso preparato dall'olio di colza) circa il 2 % di acido arachico $C_{20}H_{40}O_2$, dal quale l'ho liberato, secondo il procedimento descritto in una mia precedente Nota [1], per trattamento a freddo con acido acetico glaciale.

La soluzione di gr. 50 di acido erucico *puro* in gr. 200 di acido acetico anidro fu quindi assoggettata all'azione di una corrente di acido bromidrico secco, fino a saturazione, raffreddando in ultimo con acqua e ghiaccio. Non appena il gas arriva nella soluzione questa comincia a intorbidarsi e dopo 10-15 minuti si separa un olio che tosto si rapprende in un ammasso di cristalli, i quali raccolti dopo qualche giorno e ricristallizzati più volte dall'alcool, si presentano in laminette bianche fusibili a 60°.

Gr. 0,2341 fornirono gr. 0,6688 di anidride carbonica e gr. 0,2735 di acqua.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{22}H_{42}O_2$
Carbonio	77,91	78,10
Idrogeno	12,98	12,41

Il prodotto così ottenuto rappresenta il 15 % dell'acido adoperato ed è *acido brassidinico*. Ciò risulta, oltre che dall'analisi e dalle proprietà, anche dal fatto che può addizionare due atomi di bromo e trasformarsi in un bibromuro $C_{22}H_{42}Br_2O_2$, fusibile a 54° ed identico col bibromuro dell'acido brassidinico già descritto da Haussknecht [2] e da Alexandroff e Saytzeff [3].

Dalla soluzione acetica si ricava poi, per aggiunta di acqua, l'*acido monobromobeenico* $C_{22}H_{43}BrO_2$ il quale è solubile, alla temperatura ordinaria in tutti i solvent e cristallizza dall'alcool, per raffreddamento in miscuglio frigorifero, in prismetti bianchi fusibili a 39°-40°.

Gr. 0,4571 di sostanza fornirono gr. 0,2085 di bromuro d'argento.

(1) Gazz. chim. ital., *34*, I, 50 (1904).
(2) Annalen, *143*, 56 (1867).
(3) Journ. f. prakt. Chemie, *49*, 61 (1894).

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{22}H_{43}BrO_2$
Bromo	19,40	19,09

Torino, Istituto Chimico della R. Università, aprile 1905.

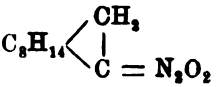
Contributo alla costituzione del gruppo " N_2O_2 " dei pernitroso composti derivanti dalle ossime.

Nota di O. ANGELUCCI.

(*Giunta il 18 aprile 1905*).

La costituzione del gruppo « N_2O_2 » risultante dall'azione dell'acido nitroso su alcune ossime fu studiata da parecchi chimici; ma fino ad ora non si sa se le sostanze che lo contengono siano da classificarsi come *nitroso ossime*; come *nitramine*; o come *nitrimine*.

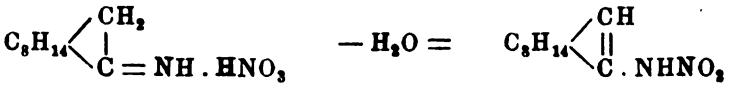
Angeli e Rimini [1] e Mahla e Tiemann [2] si occuparono contemporaneamente dell'azione dell'acido nitroso sulla canforossima ed ottennero il composto:



che i primi chiamarono « pernitrosocanfora » i secondi « canfenilnitramina » originata, secondo il loro modo di vedere, dalla trasformazione del nitrito della ossima nel nitrato di canferimina isomero:

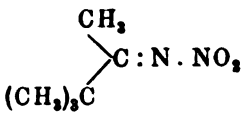
(1) G., 25, 406: 26, 296, 34, 45, 502, 511; 28, 11, Atti Accad. Lincei, XII, 2, 428.
(2) B., 28, 1079; 29, 2807.

che per eliminazione di una molecola di acqua darebbe luogo alla « canfenilnitramina »:

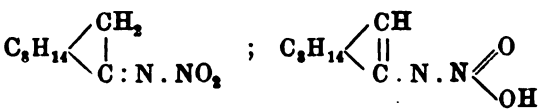


Questa interpretazione fu combattuta da Angeli [1] che dimostrò come la formula e la genesi che Tiemann ammetteva fossero insostenibili con una serie di esperienze e di considerazioni, che, sebbene dessero luogo ad una polemica tra i due chimici, pure nè l'uno nè l'altro arrivarono a stabilire quale fosse la costituzione del gruppo « N_2O_2 ».

Alle vedute di Tiemann si sono associati in seguito Scholl e Born [2] che per azione dell'N_2O_4 sulla pinacolinossima ottennero un composto contenente il nucleo « N_2O_2 » che classificarono come una nitrimina;



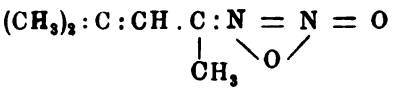
ed Hantzsch [3] che ritiene la formula di Tiemann molto verisimile, sebbene non sia perfettamente d'accordo con questi nell'ammettere un doppio legame tra il CH_2 ed il $C-N_2O_2$ e crede che l'isomero scoperto da Angeli trattando con un acido il sale potassico della pernitrosocanfora, dipenda non dallo spostamento dell'idrogeno nel gruppo $-N_2O_2H$, ma da un atomo d'idrogeno del CH_2 vicino che va a fissarsi in un punto più lontano nella molecola. Perciò rappresenta i due isomeri con i seguenti schemi:



Nitramina stabile pseudo acido — Nitramina labile vero acido

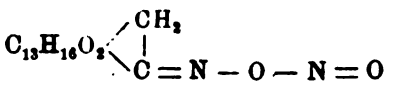
(1) G., *26*, 296.
(2) B., *28*, 1361; Ann., *338*, 1.
(3) B., *35*, 260.

Harries [1] per azione dell'acido nitroso sulle mesitilossime isomere ottenne anch'esso un composto contenente il nucleo « N_2O_2 » che sulle prime credeva fosse una nitroso ossima perchè colla potassa si scinde in acido nitroso ed ossima, però l'avere ottenuto per riduzione un derivato pirazzolinico lo indusse ad ammettere che gli atomi di azoto fossero legati tra di loro. Come avevano fatto Scholl e Born classifica il suo composto come una nitrimina sebbene gli assegni la seguente struttura:



Förster [2] dalla benzalcanforossima per azione dell'acido nitroso ottenne un composto contenente il gruppo « N_2O_2 »; ma non fa alcuna ipotesi sulla natura di esso.

Anche la santoninossima [3] trattata con acido nitroso dà luogo ad un prodotto contenente il gruppo « N_2O_2 » che Francesconi ed io classificammo come una nitroso ossima assegnandogli la seguente costituzione:



Da questa rapida rassegna dei composti contenenti il gruppo « N_2O_2 » apparisce chiaramente quanto siano disparate le opinioni dei chimici sulla natura di esso; ed io non sarei tornato su di un argomento così scabroso se alcune reazioni fatte non avessero confermata la mia opinione [4].

La differenza che si crede esistere tra il pernitroso derivato della canforossima e delle altre ossime, consiste nel diverso comportamento di queste sostanze colla potassa.

La pernitroso canfora trattata con potassa dà luogo ad un sale

(1) B., *32*, 1330; Ann., *319*, 232.
(2) P. Ch. S., n. 250.
(3) G., *31*, 302, *b*.
(4) Orosi, XXVI, fasc. 7, C. 1904, 1.727.

che si scinde cogli acidi in un derivato ossidrilico caratterizzato da Hantzsch per mezzo della reazione con l'ammoniaca [1].

La pernitroso santonina invece con potassa ridà la santonina [2], la pinacolinnitrimina rimane inalterata [3] e solo in condizioni speciali fornisce un sale alcalino [4] e la mesitilnitrimina si scinde in α-mesitilossima e nitrito potassico [5].

Se non si tenesse conto del nucleo a cui il gruppo N_2O_2 è unito si sarebbe condotti ad ammettere che la reazione tra l'acido nitroso e le ossime, sebbene dia luogo ad una sostanza contenente in tutti i casi due atomi di azoto e due di ossigeno, questi siano disposti diversamente nello spazio per ogni singola sostanza e quindi si avrebbero una serie di composti tautomeri. Esaminando però il radicale a cui l' N_2O_2 è unito, non sarà difficile spiegarsi questa diversità di comportamento, e trovare la stretta analogia che esiste tra queste sostanze. Ed infatti è noto come nella molecola della canfora:

$$C_8H_{14}\begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases}$$

un atomo di idrogeno del CH_2 possa passare facilmente all'atomo di carbonio vicino, ed è pure dimostrato quanto sia stabile il legame tra azoto e carbonio nella canforossima. La santonina invece ha un comportamento molto diverso, perchè sebbene si trasformi facilmente nel composto desmotropico, da questo non si può ritornare alla santonina ed inoltre il legame fra azoto e carbonio, nell'ossima, è debolissimo.

Con queste considerazioni mi sembra facilmente spiegabile come la pernitroso canfora dia un sale potassico, e dalla pernitroso santonina con la stessa reazione si riottenga la santonina. La stabilità della pinacolinnitrimina di fronte alla potassa bollente non ci sorprenderà adunque quando si pensi che nella molecola non è contenuto nessun atomo di idrogeno che possa *facilmente* emigrare dal posto che occupa come nel caso della canfora.

(1) B., *35*, 260.
(2) G., *31*, 302, *b*.
(3) B., *28*, 1361.
(4) Ann., *319*, 232.
(5) Ann., ibid.

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ \diagdown\end{matrix}C : N_2O_2$$

La mesitilnitrimina si comporta in modo diverso dalle altre sostanze enumerate; però se colle considerazioni fatte non possiamo spiegarci la scissione in mesitilossima e nitrito potassico potremo tuttavia attribuire all' influenza del nucleo (idrocarburo) la diversitá di comportamento senza ledere nè le leggi della chimica nè quelle della logica.

E l'analogia che tra questi composti esiste è resa evidente dalla reazione di Griess (1) perchè tutte queste nitrimine reagiscono con l' NH_2, come altra volta dimostrai, secondo la seguente equazione :

$$R : C : N_2O_2 + H_2N . R_{,} = H_2O + N_2O + R : C : N . R_{,}.$$

Questa reazione di cui Scholl ha creduto opportuno di non far parola nella sua ultima nota, dimostra inoltre che tali « nitrimine » non sono altro che nitroso derivati (2) ed è anzi quella su cui si fonda il metodo di Clauser (3) per la determinazione quantitativa del gruppo — NO.

Che questa interpretazione sia giusta lo provano la reazione di Liebermann e quella di Thiele e Lachmann (4) che hanno servito a Scholl per stabilire che il nucleo « N_2O_2 » si debba ritenere costituito come quello di una nitrimina.

$$R — N : NO_2$$

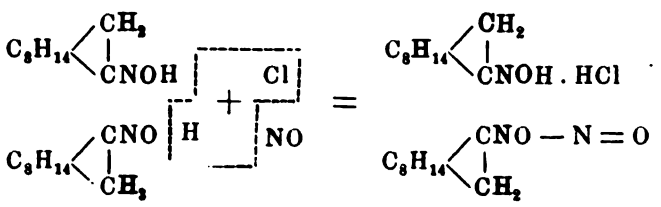
È noto infatti come i *nitroso composti* danno la *reazione* di *Liebermann* (5) e *che le sostanze contenenti il gruppo* $— N : NO_2$ trattate *con acido solforico concentrato formano sempre acido nitrico* (Angeli ha dimostrato che ciò non avviene per la pernitroso

(1) Ann., *121*, 257; *137*, 39,
(2) Bamberger B., *26*, 484; *29*, 102.
(3) B., *34*, 889; *35*, 4280.
(4) Ann., *288*, 269.
(5) Schmidt, Nitroso Verbindungen, Sammlung Chemischer u. chemischtecnischer Vorträge Ahrens.

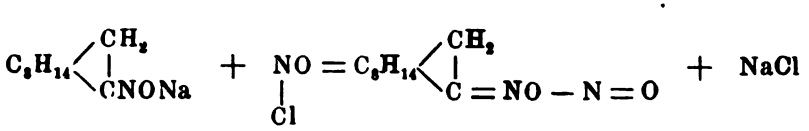
canfora) *e con la potassa danno nitrato potassico* ed amina (ciò non accade per alcuna delle nitrimine di cui parla Scholl).

Inoltre nella stessa memoria di Thiele e Lachmann a cui Scholl si è ispirato si dice che le nitramine ridotte forniscono *derivati idrazinici*. La pinacolinnitrimina, al contrario, ridotta dà pinacolinossima, e la pernitroso canfora ridotta con la stessa pila di Vislicenus adoperata da Scholl, mi ha fornito ammoniaca e bornilamina.

Ma tutte queste considerazioni, sebbene rendano inesatte le vedute di Scholl non dimostrano sufficientemente che le sue nitramine sono nitroso composti. Ho fatto perciò reagire il cloruro di nitrosile sulla canforossima e sulla sodio canforossima. Nel primo caso una molecola di cloruro di nitrosile reagisce con due di canforossima formando una molecola di pernitroso canfora ed una di cloridrato dell'ossima:



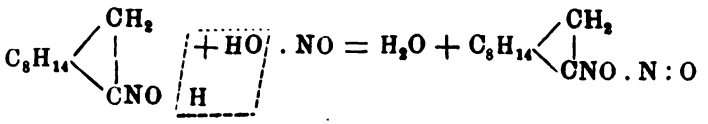
nel secondo caso reagiscono quantità stechiometriche delle due sostanze formando cloruro di sodio e pernitroso canfora.



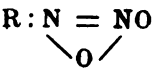
Siccome in ambo i casi la reazione è stata fatta in soluzione cloroformica ed a bassa temperatura, sono autorizzato ad ammettere che non siano avvenute trasposizioni molecolari e quindi la struttura del gruppo N_2O_2 sarà logicamente quella giá ammessa dapprima:

R : N . O . N : O

e la reazione tra l'acido nitroso e la canforossima sarà perciò espressa dal seguente schema:



Il passaggio, per riduzione, della mesitilnitrimina di Harries a derivati pirazzolinici indurrebbe forse ad ammettere che i due atomi di azoto, nei pernitroso composti, siano legati tra di loro. In questo caso, lo schema proposto dall' Harries



non è contrario alle mie esperienze; mentre la sentenza pronunciata da Scholl, che tutti i composti derivanti dall'azione dell'acido nitroso o dell'ipoazotide sulle chetossime, debbano essere nitrimine:

$$R = N . NO_2$$

e la genesi che questi ammette, non si accordano in alcun modo con le esperienze e le considerazioni da me fatte.

PARTE SPERIMENTALE.

Riduzione della pernitroso canfora.

Dopo aver fatti varî tentativi per ottenere un buon rendimento, ho trovato opportuno operare nel modo seguente:

In tre palloni muniti di refrigerante a ricadere contenenti ciascuno 25 gr. di amalgama di alluminio si distribuisce la soluzione di 4 gr. di pernitroso canfora in circa 150 cm³ di etere. La reazione incomincia abbastanza energica, e dopo poco tempo si nota uno sviluppo di ammoniaca. Dopo 4 o 5 giorni, aggiungendo se è necessario, qualche centimetro cubo di acqua, la reazione è compiuta. Si filtra, si lava la parte solida con etere, si concentra il liquido a piccolo volume e si deacquifica con soda fusa. Questa so-

luzione perfettamente secca si sottopone ad una corrente di acido cloridrico secco, e si ottiene un voluminoso precipitato. Si raccoglie filtrando alla pompa, e si purifica sciogliendolo nell'acqua alcalinizzando con soda, estraendo quindi la base libera con etere la cui si riprecipita il cloridrato.

La determinazione di cloro ha dato i risultati seguenti:

Sostanza gr. 0,2928 hanno dato gr. 0,2196 AgCl, da cui per $C_{10}H_{19}NHCl$.

	Trovato %	Calcolato %
Cl	18,55	18,73

La determinazione del potere rotatorio fatta in soluzione alcoolica 3,45 % in un tubo lungo 200 mm. alla temperatura di 15°, mi ha dato una deviazione = — 1,18 perciò α_D = — 17,21.

Riscaldato a 300° non fonde; la base libera ha uno spiccato odore di piperidina e reagisce fortemente alcalina, perciò non v'ha dubbio che essa sia un miscuglio delle due bornilamine stereoisomere ottenute da Lunekart e Bach (1) per riduzione della canforossima con alcool e sodio, studiate ed isolate in seguito da Förster (2).

Azione del cloruro di nitrosile sulla sodio canforossima.

Per la preparazione della sodio canforossima mi sono servito del metodo di Nägeli (3) ma non ho ottenuto risultati troppo soddisfacenti. Da 20 gr. di canforossima ho ottenuti circa 4 gr. di sale sodico che ho analizzato per accertarmi della sua purezza.

Sostanza gr. 0,4254 hanno dato gr. 0,1590 di Na_2SO_4 da cui per $C_{10}H_{16}NONa$.

Trovato %	Calcolato %
12,15	12,16

A gr. 2 di questa sodio canforossima ho aggiunto in piccole porzioni gr. 10 di una soluzione cloroformica di NOCl al 7 % raf-

(1) B., *20*, 104.
(2) Soc., *73*, 386.
(3) B., *16*, 2981.

freddando con acqua (questa quantità corrisponde ad una molecola di NOCl per una di ossima). La soluzione acquista man mano una colorazione verde-bleu e si separa contemporaneamente un precipitato cristallino di cloruro di sodio.

Si filtra, si scaccia il solvente con una corrente d'aria calda, quindi si versa nel recipiente un po' di acqua. Si separa subito un olio verdastro che non tarda a solidificare in una massa cristallina bianca fusibile a 43°. La rendita è quantitativa.

La determinazione di azoto ha confermato che questa sostanza è pernitroso canfora.

Sostanza gr. 0,2158 hanno dato N cm³ 26, t. 14, p. 765 da cui per $C_{10}H_{16}N_2O_2$.

Trovato %	Calcolato %
14,25	14,28

Azione del cloruro di nitrosile sulla canforossima.

Ad una molecola di canforossima ben secca ho aggiunto raffreddando ed in piccole porzioni una soluzione cloroformica di cloruro di nitrosile al 7 % fino ad ottenere una colorazione verde-bleu persistente. (Questa quantità corrisponde a ½ molecola di NOCl per 1 di canforossima). Dopo alcuni minuti ho filtrato ed ho aggiunto al liquido limpido dell'etere anidro ottenendo un abbondante precipitato di una sostanza bianca contenente cloro che lavata e seccata fonde a 147°-148° con decomposizione.

Ho distillate le acque madri e, scacciato completamente il solvente con aria calda, ho aggiunti alcuni cm.³ di acqua. Dopo poco tempo l'olio verde galleggiante solidifica in una massa bianca fusibile a 43° che è pernitroso canfora perchè con idrossilamina si è trasformata nell'ossima fondente a 119°. La rendita corrisponde alla metà del teorico.

Nella sostanza clorurata fondente a 147°-148°, dopo averla seccata nel vuoto in presenza di potassa, ho determinato il cloro e l'azoto.

Sostanza gr. 0,2242 hanno dati gr. 0,1636 AgCl.

» » 0,2384 » » N cm.³ 14,5, t. 10, p. 753.

da cui calcolando per $C_{10}H_{16}NOH . HCl$.

	Trovato %	Calcolato %
Cl	17,84	17,44
N	7,20	6,87

Questa sostanza si decompone facilmente all'aria, ed in pre-nza di acqua si scinde subito in ossima ed acido cloridrico, ırciò non v'è alcun dubbio che sia cloridrato di canforossima.

Fu già ottenuto da Nägeli (1) e da Beckmann (2) facendo pas-ıre acido cloridrico secco in una soluzione di canforossima in ere assoluto.

Il rendimento corrisponde alla metà dell'ossima impiegata; uindi è facile spiegarsi quale sia il meccanismo della reazione. ı cloruro di nitrosile reagendo colla canforossima forma perni-roso canfora ed acido cloridrico che si somma ad un'altra mole-ola di canforossima formando il cloridrato. Se l'ambiente in cui i fa la reazione non è ben secco si ottiene una maggior quantità i pernitroso canfora e non si ha più la formazione del cloridrato ell'ossima.

Istituto Chimico farmaceutico, Università di Roma.

Studio chimico-fisico sulla natura chimica degli enzimi e della loro attività.

Nota preliminare di L. MARINO e G. SERICANO.

(*Giunta il 20 aprile 1905*).

Se si esamina con cura quanto fino ad oggi si è scritto sugli ızimi, si può senza fallo affermare che il problema della natura ıimica (3) di questa singolare classe di corpi è stato appena

(1) B., loc. cit.
(2) Ann., 250, 354.
(3) Confronta fra gli altri:
Jaeger, Virch. Arch., 121, 182, 1890.
Loew, Pflüg. Arch., 22, 503; 27, 204; — Science, 955, 1899.
Fick, Pflüg. Arch., 45, 293. 1889.
Lea e Dickinson, Journ. of. physiol., XL, 307.

enunciato. I numerosi e talora anche geniali lavori apparsi in questi ultimi anni hanno quasi tutti avuto per scopo di spiegare il loro modo di azione, ma hanno trascurato, diremmo quasi, affatto l'indagine sulla composizione di essi. Certo che i soliti metodi di analisi eseguiti su prodotti ottenuti con gli ordinari metodi di preparazione a nulla di concreto potevano condurre, quando si considera la instabilità di questi prodotti e la difficoltà di potere stabilire, se si ha da fare con una sola e ben definita specie chimica ovvero con un variabile e non dosabile miscuglio.

Oggi che la chimica-fisica ci permette di trar partito di una serie non piccola di relazioni fra le proprietà fisiche e la composizione chimica ci è sembrato possa riuscire di grande utilità il tentare di decidere con questo mezzo l'importante questione. Certo il problema è arduo e noi non abbiamo la pretenzione di poterlo subito risolvere, ma vi è una serie di fatti, ad alcuni dei quali accenneremo anche nel corso di questa nota preliminare, i quali farebbero sperare che questa via possa condurre ad importanti considerazioni. Premettiamo però fin d'ora come sia nostro intendimento, data l'oscurità dominante in questo genere di lavori, di far precedere sempre a qualsiasi considerazione un largo contributo sperimentale, giacchè è solo così che si può avere il diritto di trar delle conclusioni e non basandosi su qualche semplice osservazione, come a noi fu dato vedere nella bibliografia di questo argomento. Sottoporremo anzi alla critica alcuni di questi lavori, quando pubblicheremo i nostri primi risultati e quando potremo meglio con dati di fatto avvalorare i concetti fondamentali che ci persuasero a tentare per questa via la risoluzione del problema.

Avremmo dovuto occuparci subito della vecchia questione, se gli enzimi sono o no delle specie chimiche ben definite. Ci è sem-

Walther, Pflüg. Arch., 48, 259.
Latschenberger, C. f. Phys., IV-1. 1890.
Macfadyen, Journ. of anatomy and physiol., 26, 409. 1892.
Wróblewski, Z. phys. Chem., 24, 173, — Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch., 31, 1132. 1898.
Pekeltrasing, Zeitsch. physiol. Chem. 35. 1902.
Friedenthal e Miyamota. Cbl. f. Phys., XV, 785. 1901.
A. Mayer. Enzimologie, Heidelberg, 1882.
Effront-Bücheler, *Les diastases.* 1900.
Goest, Centralb. f. Bact., 31. 1902.
Arthus, *La nature des enzimes, Thèse.* Paris, 1896.

rato però prudente di esaminare innanzi tutto come gli agenti fisici avrebbero potuto modificare le nostre soluzioni, giacchè è noto che, specie sotto l'influenza della luce e del calore, gli enzimi si modificano profondamente. Avremmo così conosciuto con esattezza in quali condizioni bisognava lavorare, per impedire che nel corso delle esperienze le nostre soluzioni subissero una benchè minima alterazione chimica.

Se dalle antecedenti ricerche sull'influsso della temperatura si può ricavare un concetto sulle precauzioni che si debbono avere per la stabilità delle soluzioni, non si può dire lo stesso per quanto riguarda l'azione della luce. Idee opposte si trovano ovunque sostenute, per cui siamo stati, direm così, costretti ad iniziare una particolare ricerca, allo scopo di definire:

1. A che cosa è dovuta la disparitá dei risultati che si trovano nella letteratura, sulle relazioni fra luce ed enzima.

2. Se gli enzimi perdono realmente e completamente la loro attività sotto l'influenza della luce, ed in caso affermativo se mantengono sempre intatta la loro composizione chimica e le loro proprietà fisiche durante la variazione.

3. Se sono i raggi luminosi o i raggi calorifici quelli che producono le variazioni e la perdita dell'attivitá.

4. Se la luce può produrre o no una scomposizione profonda ed in caso affermativo di qual natura essa può essere.

Ai suddetti quesiti finora non possiamo rispondere se non in via sommaria. L'intensità della luce solare al principio del novembre non era già più sufficiente a far progredire le nostre esperienze, per cui abbiamo dovuto sospendere il lavoro; e se ci siamo decisi a pubblicare questi primi risultati, in attesa di riprendere le esperienze nel prossimo giugno, si è che abbiamo creduto conveniente e di prender data in questa direzione di lavoro e di far notare qualche fatto finora non ricordato da altri. Preghiamo perciò quei colleghi che coltivano questo genere di studi a volerci concedere di poter seguire indisturbati la via che ci siamo tracciata in questo difficile argomento, per lo studio del quale ci è indispensabile gran tempo e paziente costanza per ripetere più volte le medesime esperienze.

La nostra attenzione fu rivolta all'emulsina e alla maltase. Si

scelsero questi due enzimi, sia perchè rappresentano due tipi diversi di composizione, sia perchè, basandosi sulle osservazioni di altri sperimentatori, sembrava che si dovessero comportare in modo tutt'affatto diverso rispetto alla luce, doveva cioè essere insensibile la prima, sensibilissima invece la seconda. Un lavoro di Emmerling [1] dice infatti che solo per la maltase degli ifi e per la chimosina la luce solare ha un'azione notevole, quando si escludano accuratamente bacteri ed aria. E dimostra sperimentalmente che l'emulsina non si altera nella sua attività dopo cinque giorni di esposizione alla luce diretta del sole.

Ora, come risulta dalle nostre esperienze qui appresso riportate, questo non è esatto. L'emulsina non solo è anch'essa sensibile all'azione della luce, ma permette di far rilevare un curiosissimo fenomeno. Si tratterebbe cioè di un vero e proprio caso di periodicità. Una soluzione di emulsina esposta alla luce incomincerebbe a perdere gradatamente la propria attivitá, passerebbe per un minimo, risalirebbe quindi di nuovo fino ad un massimo per decrescere da ultimo fino a zero. È questo un fatto isolato ovvero è una proprietá caratteristica generale di tutti gli enzimi? I risultati sommari ottenuti anche nelle identiche condizioni con la maltase, e l'uguaglianza di comportamento di molte altre proprietà farebbero sperare si possa concludere che tutti gli enzimi debbano in grado più o meno diverso comportarsi tutti nel medesimo modo. Si tratterebbe anche qui di velocità di reazione ed avrebbe una grande influenza la concentrazione. Ma prima di fare qualsiasi affermazione attendiamo il risultato delle nostre osservazioni sperimentali, anche perchè è interessantissimo vedere se il periodo può ripetersi una seconda ed una terza volta prima di cessare definitivamente. Intanto ci sembra opportuno descrivere il metodo col quale abbiamo preparato l'emulsina e la maltase delle nostre esperienze.

Una certa quantitá di panelli di mandorle (d'ordinario da 20-25 Kg.) veniva ridotta in polvere finissima e se ne faceva poi una densa poltiglia con una volta e mezzo l'ugual peso di acqua satura di timolo. La poltiglia si faceva macerare per 24 ore e poi si spremeva lentamente al torchio fra 150-200 atmosfere.

[1] Emmerling, Ber. d. deutsch. Chem. Ges., 34, 3811. 1901.

Il liquido che si otteneva veniva fatto sgocciolare in un volume 8-9 volte maggiore di alcool a 96°, mantenuto in rapidissima agitazione. Si otteneva così un magma bianco appena colorato in roseo, che raccolto su filtro e spremuto rapidamente alla pompa, si faceva poi seccare nel vuoto sopra l'acido solforico. Il precipitato ben secco si polverizzava finamente e poi si scioglieva nella minor quantità possibile di acqua timolata. Si filtrava, si precipitava con alcool e con le stesse precauzioni si raccoglieva il precipitato che veniva di nuovo completamente seccato. Si ridiscioglieva in acqua, si aggiungeva cloruro di ammonio ed ammoniaca e dopo 12 ore di riposo si filtrava per carta. Il liquido filtrato posto in un dializzatore Greiner si lasciava in dialisi fino a che nel liquido esterno non si otteneva reazione negativa per i cloruri, solfati e fosfati, anche dopo concentrazione di circa $^1/_2$ litro di liquido. Allora si filtrava, ove ne fosse stato il bisogno, e il liquido si riprecipitava con alcool a 96°; il precipitato si lavava prima due o tre volte con alcool a 96° per decantazione e poi alla pompa nel modo più rapido possibile; la sostanza ancora umida di alcool veniva rapidamente ed evitando il contatto dell'aria pressata tra carta e poi posta a seccare nel vuoto sull'acido solforico. Sul prodotto ottenuto si operava ancora una volta la precipitazione con l'ammoniaca e poi sul prodotto ottenuto ancora una nuova precipitazione con alcool. Si arrivava così a prodotti che alla 4ª precipitazione contenevano il 4 % di cenere, alla 5ª il 2.2, e con altre due operazioni si giungeva a 0,5 %, di residuo inorganico, quasi esclusivamente costituito da fosfato di magnesio e da traccie minime di fosfato di calcio. Sulle altre precauzioni che sono necessarie per avere prodotti di composizione costante per quanto diversi siano i materiali da cui si parte e sulle particolarità indispensabili su quanto riguarda l'asepsi, ci fermeremo nella memoria completa.

Per preparare la maltase si faceva germogliare del buon orzo da semente e poi si faceva seccare all'aria (25-30°). Allora si polverizzava finamente e sulla polvere ottenuta si ripeteva lo stesso processo dianzi descritto.

Gli enzimi ottenuti formavano una polvere bianca leggerissima, completamente solubile in acqua anche qualche mese dopo la loro

preparazione. La soluzione in acqua bollita ha un leggero colore rosso tendente al giallo, o rosso bruno a seconda della concentrazione.

La massa dell'acqua influisce molto sull'emulsina. Se si mette dell'emulsina in poca acqua da 0° a 20° e si agita in modo che la polvere possa restar bagnata dal liquido, si può ottenere una soluzione concentratissima di emulsina. Se ora una goccia di questa soluzione si versa in un volume più grande di acqua, questa diventa lattiginosa e la quantità di emulsina che resta in soluzione aumenta man mano che si aggiunge emulsina. A parte le possibili influenze accidentali, di cui terremo esatto conto nelle ulteriori ricerche, il fenomeno presenta a prima vista alcun che di analogo a quello che avviene per i sali inorganici molto idrolizzabili. L'emulsina deposta ha la stessa composizione di quella disciolta, è di nuovo solubile in poca acqua ed è di nuovo riprecipitabile con masse più forti. Da circa 30° in su le soluzioni si mantengono invece limpide per quanto sia grande la quantità di acqua che vi si aggiunge.

Anche la maltase presenta lo stesso comportamento, ma la temperatura per la quale essa è capace di restar limpida colla diluizione è molto più bassa. Si vede dunque in quale gran conto dev'esser tenuta la temperatura e la diluizione per tutte quelle ricerche nelle quali è indispensabile tenere in soluzione sempre la stessa quantità di enzima e di qual vantaggio possa riescire tale osservazione per il metodo generale di estrazione dei suddetti e forse anche di tutti gli altri fermenti.

Per queste prime esperienze di orientazione abbiamo impiegato soluzioni di emulsina di 5ª precipitazione al 2.2 % di ceneri, e soluzioni di maltase di 4ª precipitazione col 3.6 % di ceneri.

Il loro rapporto in C, H, N si desume dai seguenti valori ottenuti all'analisi:

Emulsina

I. Gr. 0,3854 di emulsina diedero di H_2O gr. 0,2636 e di CO^2 gr. 0,6149.

II. Gr. 0,2854 di emulsina diedero di H_2O gr. 0,1940 e di CO^2 gr. 0,4576.

III. Gr. 0,2391 di emulsina diedero di H_2O gr. 0,1663 e di CO^2 gr. 0,3841.

IV. Gr. 0,2278 di emulsina diedero di N a 0° e 760 mm. cc. 24,81.

V. Gr. 0,2913 di emulsina diedero di N a 0° e 760 mm. cc. 31,58.

Donde

	I	II	III	IV	V	Media
C	43,51	43,72	43,81	—	—	43,68
H	7,59	7,55	7,72	—	—	7,62
N	—	—	—	13,67	13,61	13,64

Maltase.

I. Gr. 0,3192 diedero di H_2O gr. 0,1966 e di CO^2 gr. 0,5057.
II. » 0.2299 » » » 0,1437 » » » 0,3662.
III. » 0,2499 » » » 0,1556 » » » 0,4002.
IV. » 0,3840 » di N a 0° a 760 mm. cc. 20,76.
V. » 0,2794 » » » » 15,19.

Donde

	I	II	III	IV	V	Media
C	43,31	43,47	43,67	—	—	43,48
H	6,84	6,94	6,91	—	—	6,87
N	—	—	—	6,79	6,82	6,80

Ora se consideriamo che numeri identici si ottengono con prodotti ottenuti da differenti materiali di partenza si può concludere che vi è un accordo perfetto nei rapporti di C e H. La piccola differenza è dovuta alla diversa quantità di cenere esistente fra i due campioni. Quello che sopratutto a noi importa far notare si è che l'azoto contenuto nella maltasi è precisamente la metà di quello contenuto nell'emulsina, e crediamo opportuno fermare l'attenzione su questo fatto in quanto che a questi due tipi di composizione speriamo di poter riportare molti altri enzimi, ottenuti col processo di estrazione da noi descritto.

Con questa emulsina e con questa maltase, che erano attivis-

sime, preparavamo le nostre soluzioni che venivano esposte all'azione della luce. Per poter seguire bene il fenomeno esponevamo ai raggi solari, evitando l'ossigeno dell'aria e ogni benchè minima evaporazione, delle soluzioni acquose contenenti dal 18-20 % di emulsina. Sulla soluzione, appena fatta, si determinava l'attività del fermento, e il suo valore serviva come unità a cui riferire tutti valori ottenuti nelle successive esperienze. Le soluzioni restavano per sei ore alla luce diretta del sole e per tutto il resto del giorno alla luce diffusa in luogo molto luminoso, e dopo alcuni giorni di intervallo si determinava nuovamente l'attività del fermento. Fra l'azione della diffusa e della diretta luce solare non vi era, almeno per l'intensità di luce del settembre e ottobre, altra differenza se non nella velocità, ed è perciò che a questo riguardo non abbiamo creduto di dover prendere alcuna precauzione. La temperatura massima raggiunta dal liquido sotto l'azione dei raggi solari è stata di 32° solo per qualche ora del giorno. Ogni volta che si determinava l'attività dell'enzima si eseguiva contemporaneamente la determinazione dell'indice di rifrazione, del potere rotatorio e della conducibilità elettrica, tenendo conto di una serie di precauzioni che saranno in altro luogo minutamente descritte.

Per quanto riguarda la determinazione dell'unità del fermento si procedeva così: una quantità di salicina, sempre eguale per tutta la serie di esperienze, si faceva reagire con la stessa quantità di soluzione di emulsina per lo stesso tempo, con la stessa diluizione e nelle identiche condizioni in un termostato a 50°. Dopo 5 ore si faceva rapidamente raffreddare, si aggiungevano alcune goccie di soda per arrestare l'azione del fermento e si portava a vol. di 50 cc. Si determinava allora quanti centimetri cubici di detta soluzione occorrevano per ridurre 10 cc. di liquido di Fehling e dalla quantità di ossidulo di rame si calcolava la percentuale di salicina scomposta. Ogni qual volta si ripeteva l'esperienza si osservavano scrupolosamente le stesse precauzioni perchè gli errori del metodo fossero sempre gli stessi.

Per stabilire l'attività della maltase si determinava la quantità di glucosio che essa era capace di dare quando una data

quantità di amido era posta a reagire per 5 ore in un termostato a 40°.

Riportiamo alcuni numeri nella seguente tabella:

Variazione dell'attività in una soluzione di emulsina esposta alla luce

Durata dell' esposizione	cc. di liquore di Fehling	cc. di soluzione ad essi corrispondente	Percento di salicina scomposta	OSSERVAZIONI
0 giorni	10	5,7	93,6	1 cc. sol. contiene gr. 0,1859
6 »	»	7,6	70,2	di Emulsina.
11 »	»	35,2	15.1	Salicina aggiunta gr. 0,7436
16 »	»	19,0	28,0	H_2O » cc. 37,2
21 »	»	15,2	35,0	Tem. del termost. 50°
26 »	»	13,8	38,5	Durata dell'azione 5 ore
60 »	»	> 50	< 10,6	Vol. totale 50 cc.

La periodicità risulta evidente dai numeri della penultima colonna, e se si ripeterà più volte come anche se è generale per tutti gli enzimi, potrà riuscire forse lo studio delle sue variazioni molto proficuo per la conoscenza dell'attività. Abbiamo cercato di stabilire se le variazioni eran dovute all'azione dei raggi luminosi o a quella dei raggi calorifici, ed a questo scopo esponevamo all'azione della luce le soluzioni in un apparecchio tale che o l'una o l'altra specie di raggi restasse assorbita. Però dopo 15 giorni l'attività della nostra emulsina non era in ambedue i casi per nulla diminuita nè siamo riusciti a farla variare tenendo alla luce per 15 giorni le soluzioni in un termostato alla temperatura di 32° che era quella massima raggiunta nella 1ª serie delle nostre esperienze.

Dalle considerazioni di altri sperimentatori risulterebbe l'azione della luce intimamente collegata con quella del calore, per

cui sembrerebbe che sdoppiando le due azioni l'attivitá non dovesse punto cambiare. Però una terza serie di soluzioni esposta contemporaneamente ai raggi diretti del sole dopo 20 giorni conservava ancora intatta tutta la sua attività; per cui si deve attribuire all'intensità luminosa (eravamo alla fine di Ottobre) una parte preponderante e risulta ancor piú chiara l'importanza che può avere la risoluzione del quesito nel modo come noi lo abbiamo enunciato, tanto più che, per quanto a noi consta, il fenomeno non è stato approfondito da altri in questa direzione.

Lo stesso accade per le soluzioni di maltase.

Ricordiamo come le proprietà chimiche dell'emulsina che dopo i 60 giorni aveva perduto la sua attivitá, non eran punto cambiate, giacchè si comportava del tutto come l'enzima che non aveva ancora subito l'azione della luce, per cui una profonda scissione sembrerebbe doversi escludere. Potrebbe darsi che aumentando l'intensità, o prolungando più oltre la durata delle esperienze si possa riuscire ad una vera scissione, cosa del resto che non mancheremo di provare dal momento che col nostro sistema di asepsi siamo riusciti a mantenere per dei mesi le varie soluzioni di enzima.

Anche le proprietà fisiche non erano menomamente alterate; la solubilità, l'indice di rifrazione, il potere rotatorio, la conducibilità, eran dopo 60 giorni rimasti invariati, come ci risulta dalle determinazioni eseguite tutte le volte che fu anche dosata l'attività.

Un ultimo fatto su cui vogliamo richiamare l'attenzione si è il seguente: che due soluzioni, una di emulsina e l'altra di maltase presentano delle proprietà fisiche perfettamente identiche come se fosse una e medesima soluzione. Da quanto finora abbiamo potuto dedurre dalle nostre esperienze preliminari, ci è dato far noto che:

1° Soluzioni di emulsina e di maltase, le quali posseggono la stessa concentrazione mostrano anche lo stesso indice di rifrazione.

2° Soluzioni di emulsina e di maltase, di egual concentrazione danno con qualche lievissima oscillazione lo stesso potere rotatorio specifico.

3° Soluzioni di emulsina e di maltase di eguale concentrazione presentano la stessa conducibilità specifica.

Ci sembra evidente come una tale coincidenza non può esser

casuale. Se da un lato essa ci garantisce in certo modo della purezza più o meno grande [1] degli enzimi da noi preparati, dall'altro ci dà forse il mezzo di fare un po' di luce in un argomento per quanto importante altrettanto oscuro. Dopo aver stabilito quindi con sicurezza il comportamento degli agenti fisici, calore, luce ed elettricità, studieremo più da vicino questa correlazione delle costanti fisiche colla natura chimica, informandoci ad una serie di concetti che esporremo man mano che potranno esser appoggiati dal risultato sperimentale.

Genova, Laboratorio di chimica farmaceutica, 30 gennaio 1905.

Osservazioni ad una Memoria del Prof. Werner;

di A. PICCINI.

(*Giunta il 3 maggio 1905*).

In una nota comparsa sul fascicolo 4° del Berichte (1905) e intitolata « Beitrag zum Ausbau d. periodischen Systems » il Prof. Werner propone una nuova tabella degli elementi, e con ingegnose e sottili considerazioni vuol dimostrarla superiore alle altre già note. L'A. termina la sua nota con queste parole:

« In wie weit die von mir vorgeschlagene Anordnung der « Elemente für ihre Systematik von Werth sein wird, kann mir « die Zukunft lehren; immerhin glaube ich gezeigt zu haben dass « eine einfachere Uebersicht der Elemente gewonnen wird, wenn « man nur die Hauptcharaktere derselben berücksichtigt ».

Se non sbaglio, basta il presente, e anche un passato non molto prossimo, per dare sul pensiero del Prof. Werner un giudizio sicuro.

[1] Non è escluso il caso che anche col metodo su descritto si possano precipitare insieme due o più enzimi, dello stesso tipo di composizione, ma di diversa attività specifica (ad es. le diastasi). Spero però di poter sperimentalmente dimostrare quanto prima, come nel caso si tratti di due, si riesca ad eseguire una vera e propria separazione delle due specie. È probabile anzi che, modificando opportunamente le condizioni, la separazione riesca quantitativa.

L. Marino.

Che gli elementi delle terre rare non siano ancora ben collocati nel sistema è cosa troppo nota perchè occorra ripeterla; ma d'altra parte si deve convenire come le ricerche intorno ad essi quantunque oltre ogni dire numerose, siano tutt'altro che mature E poi mi permetto di dubitare che la disposizione adottata da Prof. Werner possa andare ai versi di chi abbia con questi elementi una vera dimestichezza.

Ben altro è a dirsi per il gruppo VIII. Non solo si comprende *possibile* la posizione degli elementi in esso contenuti, ma *necessaria*. Trattandosi di periodicità giova sopratutto il vedere se si ripetano, a determinate distanze, analoghe differenze. E su questo non si insisterà mai abbastanza; tanto più che anche i chimici più spregiudicati non valgono sempre a staccarsi dal concetto di *famiglia*; ossia apprezzano le analogie e le dissomiglianze degli elementi come se formassero qualche cosa a loro, come se insieme a *tutti* gli altri non formassero invece il sistema. Ciò posto, riesce evidente il valore delle relazioni:

$$Cr : Mo : W = Fe : Ru . Os .$$

CrO_3 dà gli ossidi inferiori più facilmente di MoO_3 e questi di WO_3; Fe non ha ancora fornito FeO_4, mentre Os forma il tetrossido più facilmente di Ru. Similmente può dirsi per molti altri caratteri fisici e chimici ben noti.

La transizione da Cr a Cu corre ben parallela di Mo ad Ag e di W ad Au. Inoltre fra i metalli leggieri del platino e gli omologhi metalli pesanti vi è tanta analogia, quanta ve n'è tra gli elementi delle vere e proprie famiglie ad uso Dumas; invece la serie Fe, Co, Ni ha delle peculiarità. Ma anche il cromo ha col molibdeno minore analogia che il molibdeno col tungsteno e così per V, Nb, Ta e Ti, Zr, Th: e pur nessuno, dopo il Mendelejeff, ha mai posto in dubbio che Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Th appartenessero allo stesso gruppo. Non si deve poi dimenticare che i due piccoli periodi non hanno gruppo VIII; onde gli elementi Fe, Co, Ni funzionano in questo gruppo, quasi diremo, come *tipici*. E in tutti gli elementi tipici le peculiarità non mancano. L'ossigeno è l'omologo [illegible] dello zolfo, eppure la sua forma di combinazione [illegible]

elevata è finora OX_4, il fluoro è l'omologo inferiore del cloro, eppure la sua forma di combinazione più elevata, è finora FX. Ma l'ossigeno ed il fluoro erano compresi nel reticolato delle vecchie famiglie e perciò a nessuna obiezione han dato luogo; mentre l'analogia fra gli elementi del gruppo del ferro e quelli del gruppo del platino non fu scorta se non dopo le geniali speculazioni del Mendelejeff.

E Lothar Meyer, che nella tabella del 1864, facendosi condurre anch'esso dal concetto di famiglia, aveva staccato Fe, Co, Ni dai metalli del platino, li riunì nella tabella del 1869 seguendo l'esempio del Mendelejeff e adottandone la dottrina. Il Werner che pure apprezza così bene la funzione colligativa degli elementi del gruppo VIII, non potrà non convenire di quanto ora è stato detto, e d'altra parte non insisterà nel credere che tutto il bene o tutto il male consista nel modo onde è scritta la tabella, quando nel concetto concordi.

Del resto, riscriva il Werner la sua tabella dando ai simboli una posizione normale a quella che ora occupano, guardi poi la tabella riflessa in uno specchio, e la vedrà sostanzialmente identica a quella proposta ultimamente dal Mendelejeff, astrazione fatta degli elementi delle terre rare (a molti dei quali, poco noti, il Mendelejeff non ha creduto ancora poter collocare) astrazione fatta dal posto assegnato al torio che, dove si trova, non apparirebbe davvero omologo superiore dello zirconio; astrazione fatta dell'uranio messo in modo che nessuno supporrebbe potesse dare l'ossido limite UO_3. Eppure nessuno, che io mi sappia, neppure fra i più fieri oppositori della legge periodica ha potuto mettere in dubbio che:

Ti Zr — Th
Cr Mo W U

forniscano due sottogruppi naturali; ossia formati di elementi che, possedendo lo stesso limite di combinazione, vanno regolarmente e successivamente modificandosi nel loro contegno.

Dal Ti = 48 al Th = 232 vi è certo una ragguardevole differenza, ma il passaggio dall'uno all'altro è bene indicato da Zr = 90. Lo stesso può ripetersi per il passaggio da Cr ad U, che ci apparisce anzi più graduale, non mancando alcun elemento intermedio.

L'avere il Werner scritto a grande distanza fra loro, ma sulla stessa linea, elementi che il Mendelejeff scrive contigui non parmi, per quanto altri pensi in contrario, possa avere importanza reale. Si faccia grande quanto si voglia, sulla carta, la distanza fra Li e Be. fra Na e Mg, fra Ca e Sc, fra Sr e Y sarà sempre vero che fra ognuna di dette coppie o di altre che si corrispondano non si potrà collocare nulla d'intermedio, perchè fra le forme RX e RX_2, RX_2 e RX_3 ecc. nessuna altra forma, la quale non sia mista, è possibile, ed il posto di ogni singolo elemento è fissato dalla sua forma limite e dal suo peso atomico.

Laonde non si arriva ad intendere come, ad esempio, fra $Ba(BaX_2)$ e $Ta(TaX_5)$ s'intercalino prima $La(LaX_0)$ poi $Ce(CeX_4)$ $Nd(NdX_4)$, $Sm(Sm_2O_3)$ e si continui cogli altri elementi rari fino all'itterbio (YtX_3). È cotesta una maniera di periodicità che ha bisogno di spiegazioni. In attesa delle quali continueremo a credere che, per quanto si variino le disposizioni delle tabelle, se vogliamo raccogliere nei diversi gruppi gli elementi che hanno vera e propria analogia, la quale è senza dubbio determinata dallo stesso limite di combinazione si otterrà sempre una tavola a doppia entrata, come la tavola pitagorica, in una linea della quale leggeremo le forme di combinazione e in quella normale i pesi atomici dei rispettivi elementi. Donde quella specie *d'inscatolamento* a torto lamentato, perchè, lungi dall'essere un difetto, ci apparisce una necessità per il sistema periodico.

E, dopo ciò, si giudichi se sarà possibile l'esistenza di periodi formati di 33 elementi come risulterebbero dalle previsioni del Werner, previsioni che egli stesso ritiene solo fino ad un certo punto probabili. Nè è da confondersi questo intercalare un numero determinato d'elementi colla proposta del Brauner di riunire intorno al cerio molte delle terre rare. Questi parte dal concetto di elementi asteroidi (Crooker) e colloca una serie di elementi delle terre, il cui numero potrà crescere come diminuire, al posto di *un* elemento: viene cioè a formare come un gruppo (Knot) in un dato punto del sistema, a sviluppare per così dire la serie sulla terza dimensione [1]. Il Werner. invece, determina coi suoi calcoli il numero di elementi richiesti a formare i periodi 7 e 8, senza pen-

[1] Z. f. an. chemie. 32, 14.

sare che, essendo 8 le forme di combinazioni possibili, come 8 devono essere i gruppi degli elementi atti a combinarsi, non si può ammettere un periodo di 35 termini senza venir meno al principio di periodicità. Comprendo come si possa discutere, ed anche non ammettere, la proposta del Brauner, non comprendo come la si possa credere in contradizione col principio di periodicità, come pare lo creda il Werner.

Tale non la trovò lo stesso Mendelejeff [1] e tale non può essere se partita da chi del sistema periodico è, da oltre un quarto di secolo, il più sicuro interprete, il più efficace propugnatore. Questo lavoro del Werner richiamerà certo, per il nome che porta, l'attenzione di molti i quali non si curano di altri frequenti tentativi di questo genere; epperciò mi sono permesso di sottoporlo ad un'esame critico, dal quale si rilevi com'esso porti a distruggere l'antico sistema periodico, più che a edificarne uno nuovo. È agevole il dire di avere fornito un più semplice schema degli elementi tenendo d'occhio soltanto i *caratteri principali* di essi; ma o il carattere *principalissimo* è la forma di combinazione, ed allora volenti o nolenti eccoci tornati al Mendelejeff; o non è, ed allora continueremo a brancolare tra gli apprezzamenti subiettivi, i pregiudizii di scuola, gli sterili esercizi aritmetici, come per un mezzo secolo fecero i chimici con poco frutto e con molta fatica.

Sopra un nuovo composto iodurato di osmio atto a ricercare ed a valutare quantità minime di osmio.

Nota di EUGENIO PINERUA ALVAREZ.

L'osmio è stato studiato da un grande numero di chimici fra i quali dobbiamo citare in prima linea F. Smithson che l'ha scoperto nel 1804 e subito dopo, per ordine cronologico, Vauquelin (1814), Dulong (1823), Berzelius (1820), Döbereiner (1835), Wöhler (1853), Deville e Debray (1859).

Una modificazione importante nei procedimenti impiegati, du-

[1] Giornale della Societa fisico-chimica russa, vol. XXXIV, pag. 6 (2).

rante la prima metà dell'ultimo secolo, per l'estrazione del metallo è dovuta a Deville e Debray (1876).

Claus e Iacobi dal 1845 al 1863 pubblicarono una serie di studi sperimentali molto rimarchevoli, a conferma di parecchi lavori ed a rettifica di altri, fra i quali il più importante quello di Berzelius sopra i composti di osmio in generale.

Fritzsche e Struve hanno reso note nel 1846 le loro esperienze sull'acido osmiamico e suoi sali, esperienze che furono poi continuate nel 1892 da Joly, dopo le importanti ricerche eseguite sopra i suddetti composti da Dufet e Nordenskiöld.

A Martius si deve nel 1860 lo studio dei composti cianurati dell'osmio. Wolcott Gibbs pubblicò dal 1858 al 1881 i suoi lavori sui composti ammoniacali dell'osmio.

Huggius (1864), Fhalen (1868) e Gony dal 1879 al 1880 fecero numerose esperienze spettroscopiche con questo metallo. Moraht e Wischin nel 1893 pubblicarono i loro lavori di revisione, giustamente considerati di grande importanza. Infine fra i chimici che hanno contribuito alla conoscenza già assai completa dell'osmio, dobbiamo ricordare Mallet, Buttlerow, Brizard, Eichler, Beherens, Lecoq de Boisbaudran, Meyer e Seubert. Nè dobbiamo dimenticare Max. Schultze, Ranvier e specialmente At. Sulc, Heraens, Mercier, Gibson e Moul, che negli ultimi anni del secolo scorso (1898-1900) resero note delle interessantissime applicazioni dei composti di osmio.

Ripetendo, durante l'attuale corso accademico, a scopo d'insegnamento, le reazioni più importanti proposte per la ricerca, la separazione e la valutazione dell'osmio, e volendo determinare in modo preciso quali fossero le circostanze migliori o più favorevoli per ottenere con appropriati reattivi i prodotti successivi della riduzione graduale, alla quale può andare incontro in soluzione acquosa il perossido di osmio OsO^4 (acido osmico del commercio), sono giunto ad ottenere un nuovo composto iodurato dell'osmio, della formola I^2Os , 2 IH.

Questo composto, che si presenta in soluzione acquosa di un bel colore verde smeraldo, è avido di ossigeno e poco stabile come il corrispondente composto ferroso (I^2Fe), ma acquista una grande stabilità, dando origine ai iodosmiti, sopratutto in presenza di

soluzioni saline concentrate, o meglio sature, come per es. dei cloruri di potassio o di calcio, ecc.

Questo nuovo composto verde dell'osmio è solubile nell'acqua, molto più che nell'etere solforico anidro ed è insolubile nella benzina e nel cloroformio. Messo a reagire con gli acidi ossidanti, quale l'acido nitrico, la sua soluzione perde subito il color verde ed acquista la stessa colorazione rossa che presenta dopo qualche tempo quando si abbandona soltanto all'azione dell'aria. I nitriti agendo su queste soluzioni acide formano un precipitato nero di biossido idrato di osmio. Decolora la soluzione di permanganato potassico e riduce quella di cromato acidificato con acido solforico.

La reazione che conduce al nuovo composto è facilissima ad eseguirsi, molto caratteristica e di una sensibilità così straordinaria che può servire per la valutazione colorimetrica di milionesimi di grammo di osmio. In una prima serie di esperienze furono posti a reagire: acido cloridrico puro concentrato (22° B), ioduro di potassio puro e la soluzione acquosa del composto osmico (OsO^4). In seguito ho trovato molto conveniente di sostituire all'acido cloridrico l'acido fosforico, della densità 1,7. Questi composti furono impiegati nelle seguenti proporzioni:

Soluzione acquosa di IK all'1 % . . .	2 cmc.
Acido cloridrico puro concentrato od acido fosforico (dens. 1,7)	20 goccie
Soluzione acquosa di OsO^4 all' 1 %, 1 ‰, 1 ‱	1 goccia

Per eseguire la reazione si versano con una pipetta in un tubo da saggio i 2 cmc. della soluzione di ioduro di potassio, aggiungendo in seguito le 20 gocce dell'acido cloridrico o meglio fosforico, agitando il miscuglio ed aggiungendo subito a freddo alla soluzione iodurata acidificata (che è incolora) una sola goccia ($^1/_{20}$ di cmc.) della soluzione acquosa di perossido di osmio. In capo a uno o due minuti, agitando il liquido, apparisce la colorazione verde smeraldo del composto osmico. La reazione si effettua nel modo seguente:

$$OsO^4 + 10IH = I^2Os, 2IH + 4H^2O + 3I^2$$

Operando con soluzioni di acido osmico commerciale è bene

aggiungere alla soluzione iodurata una piccola quantità di etere solforico anidro, in modo che lo ioduro verde di osmio si sciolga nello strato etereo sovrastante, rendendosi in tal guisa molto più sensibile la reazione.

Se la soluzione di perossido di osmio era quella che generalmente si impiega nei laboratori di micrografia (1 %) basta una sola goccia per produrre un'intensa colorazione verde in tutta la massa del liquido. Aggiungendo allora dell'etere, ciò che non è necessario in tal caso, questo si appropria il composto iodurato colorandosi in verde, nel mentre il resto del liquido diventa incoloro.

Se noi aggiungiamo del benzolo puro questo liquido acquista un colore rosso, impadronendosi dello iodio libero prodottosi nella reazione e se si agita il miscuglio, per favorire l'ossidazione da parte dell'aria del composto verde, la colorazione rossa del benzolo aumenta a misura che si rende libero nuovo iodio dal composto che subisce l'ossidazione.

Impiegando una soluzione osmica che contiene gr. 0,0005 di OsO^4 per ogni cmc., basta una sola goccia ($^1/_{20}$ di cmc.) contenente gr. 0,000025 di OsO^4, perchè apparisca immediatamente nello strato dell'etere, che in questo caso è opportuno impiegare, la tinta verde smeraldo.

Se noi aggiungiamo dell'etere anidro alla soluzione dello ioduro potassico, acidificata con acido fosforico, ed in seguito una o due goccie di una soluzione acquosa ad $\frac{1}{10,000}$ di OsO^4, (contenente cioè cinque milionesimi di grammo di OsO^4) si scorge ancora nello strato etereo la tinta verdastra. Risulta da ciò che la formazione di questo composto verde di osmio può servire a svelare l'esistenza di 37 decimilionesimi di osmio metallico.

Ho anche effettuata questa reazione scolorando, con una soluzione acquosa di gas solforoso, quattro o cinque gocce di una soluzione acquosa satura di ioduro di potassio e di iodio, alla quale era stato prima mescolato il composto osmico e l'etere. Quest'ultimo metodo si è infatti mostrato ottimo per produrre in modo stabilissimo lo ioduro verde di osmio. In questo caso erano in presenza: l'acido solforico, lo ioduro di potassio in grande eccesso, l'acido iodidrico nascente ed il perossido di osmio.

In altre esperienze ho sostituito alla soluzione acquosa iodurata di ioduro di potassio l'acido iodidrico iodurato (ac. iodidrico alterato alla luce) ed aggiungendo la soluzione di gas solforoso, essendo presente il composto osmico, ho parimenti ottenuta la tinta verde. In quest'ultima reazione erano presenti, come vedesi, l'acido iodidrico libero e nascente, l'acido solforico ed il composto osmico.

Ho fatto anche un'altra serie di esperienze impiegando solamente lo iodio, il gas solforoso ed il composto di osmio. In tal caso il modo più conveniente di operare è il seguente: ad 1 cmc. di soluzione eterea, diluita, di iodio si aggiunge una sola goccia contenente l'1 $^0/_{00}$ di OsO^4: si agita il miscuglio, si aggiunge in seguito una soluzione di gas solforoso in eccesso: immediatamente vedesi nello strato etereo apparire la tinta verde. Lo strato liquido in tutte le esperienze aveva un forte odore solforoso. In tal caso erano presenti nella reazione: l'acido solforico, l'acido iodidrico nascente ed il composto osmico.

Ho da ultimo impiegata una soluzione iodidrica diluita, ottenuta con la reazione dell'acqua di iodio ed il gas solfidrico, eliminando l'eccesso di quest'ultimo col calore: i risultati furono identici o quasi identici.

Dobbiamo notare che quando si utilizza come reattivo l'acido iodidrico libero, bisogna impiegarlo in grandissimo eccesso e tutto in una volta onde pervenire alla formazione dello iodoacido osmioso di color verde, senza altri corpi intermediarii di colore giallo, grigio, rosso o nero. È molto meglio di impiegare il miscuglio generatore dell'ac. iodidrico, da noi sopra menzionato e per la stessa ragione è opportuno di adoperare delle soluzioni di ioduro di potassio più concentrate di quelle che mi hanno servito per la prima esperienza, sopra ricordata. E per conseguire l'inalterabilità del composto verde osmioso bisogna aggiungere dei sali, quali ad es. il cloruro di potassio, o meglio quello di calcio cristallizzato. È parimenti bene, dopo aver ottenuta la soluzione verde, di aggiungere qualche frammento di carbonato di calcio puro, onde neutralizzare l'acido fosforico in eccesso. L'eccesso di ioduro potassico giova moltissimo perchè serve a produrre lo iodoosmito corrispondente (I^2Os , 2IK). L'eliminazione dell'ac. fosforico eccedente per

mezzo di qualche cristallo di carbonato di calcio (spato d'Islanda) è necessario onde evitare che quest'ultimo non influisca sovra lo iodosale formatosi. L'influenza favorevole in questo caso delle soluzioni saline concentrate si spiega bene secondo la notissima teoria della ionizzazione.

Facendo una scelta fra le numerose esperienze eseguite credo opportuno di rendere noto qui sotto tre di quelle che hanno dato un liquido stabile, di un bel colore verde smeraldo, da purificarsi con benzolo al fine di asportare tutto lo iodio libero prodottosi nella reazione.

a	I. Soluzione di IK al 2 %	2 cmc.
	II. Acido fosforico medicinale	60 gocce
	III. Soluzione di OsO^4 all'1 %	1 goccia
	IV. Soluzione satura di $CaCl^2, 6H^2O$	2 cmc.
b	I. Soluzione di IK al 20 %	2 cmc.
	II. Acido fosforico	1 cmc.
	III. Soluzione di OsO^4 all'1 %	$^1/_{20}$ di cmc.
	IV. Soluzione satura di $CaCl^2, 6H^2O$	2 cmc.
c	I. Soluzione di IK al 20 %	2 cmc.
	II. Acido fosforico	2 cmc.
	III. Soluzione osmica all'1 %	$^1/_{10}$ di cmc.
	IV. Soluzione satura di $CaCl^2, 6H^2O$	3 cmc.

Invece di aggiungere la soluzione satura di cloruro di calcio alle soluzioni di ioduro osmioso, è preferibile aggiungere il detto cloruro allo stato solido sino a saturazione ed in seguito dei piccoli cristalli di CO^3Ca.

Il prodotto lavato con benzolo diventa di un color verde purissimo.

Concludendo, risulta dalle ricerche sopra esposte che non soltanto l'acido iodidrico nascente è un buon reagente qualitativo e

quantitativo dei composti di osmio, ma anche che questi (specialmente il perossido) lo sono a loro volta degli ioduri anche quando questi si trovino in presenza di cloruri e di bromuri.

Laboratorio di Chimica generale della Università di Madrid.

Osservazioni sulla difenilammina, come reattivo dei nitriti, nitrati, clorati e sull'utilità del suo impiego quando essa è mescolata alla resorcina e al naftol β.

Nota di EUGENIO PINERUA ALVAREZ.

La maggior parte dei trattati di chimica pubblicati recentemente, pongono la soluzione solforica di difenilammina nella lista dei reattivi dei nitrati, nitriti e clorati, asserendo che essa produce con questi sali una colorazione bleu.

Le condizioni richieste perchè si manifesti questa colorazione bleu limitano di molto l'impiego di questo reattivo: giacchè se è un fatto certo che con i nitriti questa colorazione si produce quasi sempre, mettendo in reazione anche le quantità più variabili di questi composti ed impiegando pure soluzioni di reattivo diversamente concentrate, non avviene così nel caso dei clorati e dei nitrati.

I colori che si osservano più frequentemente nella pratica sono il rosso bruno, poi il verde e da ultimo il grigio con i clorati; il giallo rossastro poi il verde ed infine il violaceo sporco con i nitrati.

Queste colorazioni appariscono e scompaiono con più o meno rapidità e la gradazione di colore varia secondo la quantità del composto che si ricerca.

Risulta da ciò che questo reattivo riesce praticamente di poca utilità qualora si considerino solamente le colorazioni che esso produce nel primo momento.

Si hanno invece dei risultati più positivi quando si osservano le colorazioni finali dei liquidi dopo aver aggiunto dell'alcool; ma

a tutto ciò io ritengo preferibile di utilizzare delle soluzioni solforiche, fatte di recente, di miscugli di difenilammina con la resorcina o con il naftol β [1], avendosi in questi ultimi casi delle colorazioni più persistenti e molto più nettamente distinguibili tra loro.

Io ho infatti preparato un reattivo sciogliendo gr. 0,1 di difenilammina pura cristallizzata, e gr. 0,1 di resorcina bisublimata in 10 cc. di acido solforico concentrato (D = 1,84). Versando 5 o 6 gocce di questa soluzione sopra 1 mgm. di ciascuno dei composti salini (nitriti nitrati, e clorati alcalini) posti sopra una piccola capsula di porcellana a fondo piatto, si osservano le colorazioni seguenti:

Con i *nitrati* un colore giallo verdastro molto persistente, e dopo aver disteso il liquido su tutta la superficie della capsula, si nota che i bordi della macchia diventano bleu. (Sopratutto soffiandovi sopra).

Aggiungendo alcool si ha un liquido aranciato.

Con i *nitriti* una colorazione bleu-violacea intensa; ed agitando il liquido in modo da bagnare la capsula internamente, i bordi della macchia diventano rossi.

Per aggiunta di alcool si ottiene un liquido rosso.

Con i *clorati* non si hanno risultati soddisfacenti impiegando il reattivo indicato; però sostituendo nel reattivo alla resorcina una egual quantità di naftol β (gr. 0,1), ed operando come sopra si è detto, ne risulta una colorazione verde oscura, che si cambia dopo un certo tempo in grigio intenso, quasi nero.

Aggiungendo alcool si ottiene un liquido grigio nerastro.

Onde ottenere buoni risultati bisogna osservare che, essendo questo reattivo di una grande sensibilità, non può adoperarsi una quantità di sale superiore ad un milligrammo, specialmente quando si tratti di clorati e di nitriti.

L'utilità pratica di queste reazioni dal punto di vista analitico è stata confermata sperimentalmente dagli allievi del Dottorato della Facoltà di scienze.

[1] La resorcina ed il naftol β senza la difenilammina furono già da me proposti come reattivo dei nitriti, nitrati e clorati. (Comptes Rendus, *124*, N. 6, 1897).

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Madrid.

Sopra un nuovo reattivo dell'aconitina.

Nota di EUGENIO PINERUA ALVAREZ.

L'aconitina impiegata nelle ricerche era pura e cristallizzata e proveniva dalla fabbrica « *Gehe* » di Dresda. Si presentava in polvere cristallina, molto lucente, di color bianco, ed al microscopio risultava tutta costituita da lamelle esagonali (derivate da un prisma ortorombico, modificato negli angoli acuti), unita però a qualche piccola massa amorfa. Fondeva a 194°, trasformandosi in un liquido giallo rossastro che restava molto tempo in sopra fusione, e si comportava nel modo seguente di fronte ai vari reattivi:

Per azione dell'acido solforico concentrato (D = 1,84), al primo momento l'alcaloide assume un colore aranciato poco intenso, e la soluzione risulta poi incolora.

Aggiungendo del saccarosio puro e poi dell'acido solforico non si vede apparire il colore rosso che acquistano invece nelle stesse condizioni le aconitine del commercio. Si saponifica facilmente con una soluzione alcoolica di idrato potassico in aconina e acido benzoico, senza produzione sensibile di acido veratrico.

Facendovi agire l'acido nitrico (D = 1,42), evaporando la soluzione a secchezza su bagno maria e aggiungendo poi una soluzione alcoolica di potassa, non è comparso il colore porpora della reazione veratrica della pseudaconitina (A. ferox, authora, etc.)

Scaldando leggermente l'aconitina con l'acido fosforico medicinale non si è palesato nè il colore rosso nè il colore violetto, anche operando con quantità variabili sino a gr. 0,002 di aconitina, come raccomanda *Adelhein.*

Con i reattivi generali degli alcaloidi (Mayer, Wagner, Marme, Dragendorff, Scheibler, Godeffroy, Schultze, Wormley, ecc. ecc.) non si è parimenti osservato alcun fenomeno caratteristico.

Da tutto ciò risulta che l'aconitina saggiata era quasi pura, contenente soltanto delle piccole quantità di basi amorfe.

E risulta anche di conseguenza, che sino ad ora noi manchiamo di reattivi chimici [1] che permettano di affermare l'esistenza di questo alcaloide in un qualsiasi caso di ricerca analitica, poichè quelli che si considerano come caratteristici non sono applicabili

alla aconitina pura o benzoil-aconina, proveniente dall' « A-napellus ».

Dopo numerosi tentativi eseguiti ho ottenuto in proposito i risultati che qui sotto espongo facendo agire sull'alcaloide il bromo puro, l'acido nitrico insieme al bromo, e la potassa alcoolica, operando precisamente nel modo seguente:

Si sono trattate delle quantità variabili di alcaloide (da gr. 0,0005 a gr. 0,002), in un piccolo crogiuolo di porcellana con 5-10 gocce di bromo puro, scaldando leggermente il miscuglio su bagno maria per favorire la reazione. Venne poi aggiunto subito uno o due cmc. d'acido nitrico fumante evaporando a secco su bagno maria ed aggiungendo un po' più di bromo quando l'acido si decolorava lasciando un prodotto d'ossidazione di color giallo.

Si trattò poi il residuo con cmc. 0.5-1 di soluzione alcoolica satura di potassa (in alcool etilico puro (D = 0,796)) e si evaporò a secco ottenendo così una massa di colore rosso o bruno più o meno intensa, secondo la quantità impiegata di aconitina.

Lasciato raffreddare il crogiuolo ed aggiuntovi poi 5 o 6 gocce di una soluzione acquosa al 10 % di solfato di rame dopo avere ben bagnata la superficie interna del crogiuolo colla soluzione ramica, appare subito una colorazione verde intensissima.

(1) In realtà gli unici caratteri che hanno servito, o che si sono impiegati per distinguere questo alcaloide, da tutti i suoi congeneri, sono: il sapore, la forma cristallina, la reazione microchimica che porta alla formazione dei cristalli di jodidrato di aconitina, (proposta da A. Jürgens, di Dorpat), ed infine l'azione fisiologica (forti pulsazioni). Però tutti questi caratteri sono incerti o di poca utilità nelle ricerche analitiche che più frequentemente occorrono.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Madrid.

Sopra una reazione dei composti del rodio utilizzabile nell'analisi chimica.

Nota di EUGENIO PINERUA ALVAREZ.

Occupandosi delle reazioni analitiche che spettano ai composti del rodio, si nota la mancanza di una reazione sensibile e caratteristica, che serva a distinguere facilmente e con sicurezza questo metallo da tutti gli altri del medesimo gruppo.

La produzione dei solfuri, accuratamente studiata da Leidié, quella dei composti purpureo-, roseo-, luteo-, o xantorodici, scoperti da Iörgensen, Blomstrand, Gibs e Genthe, Topsöe ecc., quella dei cloruri e degli altri composti alogenati preparati da Fellemberg, Seubert, Kobée ed altri, quella dei composti cianurati, studiati sotto il punto di vista analitico da Martius, Rose, Finkner, Demarcay e da molti altri chimici, non offrono un mezzo facile ed atto a riconoscere questi composti metallici.

La stessa reazione Demarcay, la più utilizzata nell'analisi, è ben lungi dal possedere quelle utili qualità che le si attribuiscono.

Il liquido bleu che, secondo Claus, si produce mentre si ottiene il precipitato verde di idrato rodico $Rh(OH)^4$, ossidando con cloro o con ipoclorito una soluzione alcalina di un sale di rodio, può offrire un carattere analitico di grande valore, purchè si operi nel modo che ora esporrò e che ho già introdotto nel mio insegnamento.

Si aggiunga a freddo ad una soluzione acquosa di un qualunque sale solubile di rodio (come ad es. il clororodato sodico $RhCl^6Na^3$ [1]) un eccesso di idrato sodico, in modo da ottenere una soluzione alcalina di sesquiossido idrato di rodio ($Rh(OH)^3$, H^2O), e vi si fa poi agire il miscuglio gazoso prodotto dalla reazione a freddo dell'acido cloridrico concentrato sul clorato di potassio.

Dapprima tutta la soluzione alcalina di clororodato sodico, diluitissima e quasi incolora, acquista un colore giallo rossastro che passa immediatamente ad un colore rosso intensissimo: arriva un momento, se la corrente del cloro continua ad agire, che il li-

[1] Il clororodato di sodio fu ottenuto scaldando al rosso, in corrente di cloro secco, un miscuglio di rodio polveroso commerciale con quattro volte il suo peso di cloruro sodico fuso.

quido si oscura e comincia a intorbidarsi per la formazione di un tenue precipitato verde che in seguito si discioglie, dando origine ad un liquido di un bel colore bleu, molto simile a quello delle soluzioni cupro-ammoniacali. Il composto che comunica il colore bleu al liquido é il perrodato di sodio (RhO^4Na^2) di Claus.

Facendo reagire questo liquido con una soluzione di anidride solforica, esso perde subito il suo colore bleu, acquistando una leggera colorazione gialla, dovuta ai solfati rodici che si producono.

Il perossido di sodio ed il persolfato decolorano parimenti il liquido, con vivace sviluppo di ossigeno.

Il cloroformio, l'etere anidro ed il benzolo puro non sciolgono questo composto bleu del rodio.

L'anilina pura acquista un colore rosso (dovuto alla parziale riduzione del composto perrodico) ed il liquido si decolora.

Concludendo: la formazione dell'acido perrodico o del perrodato di sodio, secondo il metodo da me indicato fornisce un mezzo facile, caratteristico e sensibile per distinguere il rodio da tutti gli altri metalli dello stesso gruppo.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Madrid.

Nuovo reattivo generale cromatico dei polifenoli, dei loro isomeri e dei composti organici a funzioni multiple oltre quella fenolica.

Nota di EUGENIO PINERUA ALVAREZ.

Il nuovo reattivo dei polifenoli e dei loro isomeri è l'idrato di biossido di sodio ($Na^2O^2, 8H^2O$), chiamato idrato di perossido da Vernon Harcourt, fino a quando Joannis e Tafel fecero rispettivamente conoscere nel 1893 e nel 1904, il triossido di sodio (Na^2O^3), di color rosa chiaro, ed il suo idrato [$Na^2O^3, H^2O = 2NaO(OH)$], i quali costituiscono attualmente i veri composti perossidati del sodio.

Le sostanze utilizzate per il reattivo sono: il biossido di sodio ($Na^2O^2 = 2NaO$), l'alcool etilico puro anidro ($D = 0,797$) e l'acqua fredda o raffreddata.

Per riconoscere i vari polifenoli si opera nel modo seguente: in un piccolo crogiuolo di porcellana, di 30 cmc. di capacità, si mettono due decigrammi di biossido di sodio giallo chiaro, granuloso e perfettamente secco; subito dopo quattro o cinque centigrammi del polifenolo in esame e quindi 5 cmc. di alcool assoluto.

Per 4-6 minuti (a seconda della temperatura dell'ambiente) si agita il liquido imprimendo un leggero movimento circolare al crogiuolo e si aggiungono poi 15 cmc. di acqua distillata e fredda. Se si aggiungesse a temperatura ordinaria l'acqua prima dell'alcool il miscuglio del polifenolo e del biossido si infiammerebbe. Le colorazioni che si osservano nei vari casi sono qui sotto indicate.

Pirocatechina $C^6H^4\begin{cases}OH\ (^1\\OH\ (^2\end{cases}$. — L'alcool acquista immediatamente un colore rosa-chiaro, fugace, che dopo 5 o 6 minuti passa al verde ed infine diventa bruno. Bagnando col liquido rosaceo le pareti interne del piccolo crogiuolo e soffiando su i bordi della macchia, appena visibile, essi acquistano un colore bleù verdastro. Aggiungendo acqua il liquido acquista un colore rosso-bruno molto persistente.

Resorcina $C^6H^4\begin{cases}OH\ (^1\\OH\ (^3\end{cases}$. — L'alcool prende subito una tinta di color giallo molto pallido e dopo 5 o 6 minuti, diventa verdastro. Aggiungendo acqua l'intensità del colore verde aumenta e diventa persistente.

Idrochinone $C^6H^4\begin{cases}OH\ (^1\\OH\ (^4\end{cases}$. — L'alcool acquista un colore giallo rossastro intensissimo. Bagnando la superficie interna del piccolo crogiuolo col liquido colorato, il quale si presenta molto aderente, e soffiando sopra gli orli della macchia, questi acquistano transitoriamente un colore bleù.

Aggiungendo acqua si ottiene un liquido di colore aranciato assai persistente.

Pirogallolo $C^6H^3\begin{cases}OH\ (^1\\OH\ (^2\\OH\ (^3\end{cases}$. — L'alcool acquista immediatamente un color bruno rosso, oppure rossastro-scuro.

Aggiungendo acqua si ha un colore rosso intenso con i bordi gialli. Ventiquattro ore dopo il liquido si presenta con color aranciato.

Ossidrochinone $C^6H^3\begin{cases}OH\ (^1\\OH\ (^2\\OH\ (^4\end{cases}$. — L'alcool prende immediatamente una tinta di colore rosso-violaceo. Questa tinta violacea si scorge molto nettamente nella macchia che produce il liquido rosso sopra la superficie interna del crogiuolo di porcellana. Dopo 4 o 5 minuti si osserva che il biossido, al fondo del piccolo crogiuolo, acquista un colore nero ed il liquido sovrastante perde il suo colore primitivo, diventando più spesso e di colore bruno.

Aggiungendo acqua il liquido risultante tinge in giallo le pareti del crogiuolo.

Floroglucina $C^6H^3\begin{cases}OH\ (^1\\OH\ (^3\\OH\ (^5\end{cases}$. — L'alcool acquista subito un colore bleù violaceo.

Aggiungendo acqua l'intensità del colore violaceo aumenta per un po' di tempo, diventando bellissima, ma si decolora bentosto lentamente.

Biossitoluene od orcina $C^6H^3\begin{cases}CH^3\ (^1\\OH\ (^3\\OH\ (^5\end{cases}$. — L'alcool assume subito una tinta di color rosso intenso e specialmente il fenolo che è in contatto col biossido.

Aggiungendo acqua il colore rosaceo persiste, ed il liquido assume l'aspetto di una infusione concentrata di petali di *rosa rubra*.

Metilpirocatechina $C^6H^3\begin{cases}CH^3\ (^1\\OH\ (^3\\OH\ (^4\end{cases}$. — L'alcool acquista subito un color bleù violaceo che passa immediatamente al rosso. Bagnando col liquido rosso le pareti del crogiuolo di porcellana, gli orli della macchia acquistano un colore giallo verdastro al contatto dell'aria.

Aggiungendo acqua il liquido diventa bruno-rossastro con i bordi gialli.

Timoidrochinone $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C_4H - C^6H^2 \begin{matrix} CH^3 \ (^1 \\ -OH \ (^2 \\ OH \ (^3 \end{matrix}$. L'alcool prende immediatamente un colore aranciato intenso. Bagnando col liquido le pareti interne del crogiuolo di porcellana, si produce una macchia di un giallo intenso.

Aggiungendo acqua il liquido diventa di un rosso vinoso che in seguito si decolora lentamente.

I polifenoli esaminati erano delle seguenti provenienze.

La *pirocatechina* proveniva dalla casa Ludwig Ellon et C.ie di Charlottembourg.

La *resorcina* ed il *pirogallolo*, risublimate, bianchissime, dalla casa Merk di Darmstadt.

L'*idrochinone* purissimo e la *floroglucina*, parimenti purissima ed esente da resorcina, dalla stessa casa Merck di Darmstadt.

L'*ossidrochinone*, l'*orcina*, l'*omopirocatechina*, ed il *timoidrochinone* dalla fabbrica C. A. Kahlbaum di Berlino.

L'ossidrochinone era un po' alterato.

Fu sperimentato un campione di pirocatechina della fabbrica ora detta ed i risultati sono stati identici con quelli ottenuti con il prodotto della casa Ludwig Ellon di Charlottembourg. L'alcool acquista immediatamente un colore roseo chiaro, fuggitivo. Solamente si osservò che esso era più persistente di quello ottenuto con la pirocatechina Ludwig e perchè diventi bruno bisogna aspettare più a lungo. Aggiungendo acqua si ebbe parimenti un liquido bruno-rossastro persistente, con i bordi giallastri.

Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Madrid.

Sovra una reazione colorata dell'acido piruvico con i naftoli α e β in soluzione solforica.

Nota di EUGENIO PINERUA ALVAREZ.

La soluzione solforica dei naftoli α e β in presenza dell'acido piruvico, dá luogo a delle reazioni colorate che non solo permettono di caratterizzare tale acido e distinguerlo da altri acidi organici, ma anche di distinguere tra loro i due fenoli ora citati.

Il reattivo impiegato, da me già proposto [1] per la ricerca degli acidi organici, è formato da una soluzione estemporanea di gr. 0,02 0,05 di α naftol o di β naftol in 1 cmc. di acido solforico del peso specifico 1,83.

Aggiungendo in una piccola capsula di porcellana una goccia dell'acido organico a 10 gocce di reattivo, e riscaldando quindi debolmente il miscuglio, si vedono apparire successivamente le colorazioni seguenti:

1° Con la soluzione solforica di β *naftol* [2] il reattivo assume a freddo un colore rosso vivo al momento in cui la goccia dell'acido piruvico viene a contatto col reattivo.

Scaldando leggermente il miscuglio, si ottiene un liquido di colore bleu molto intenso, che spandendosi sulla superficie interna della piccola capsula la tinge dello stesso colore.

Aggiungendo dell'acqua o meglio dell'alcool concentrato ne risulta una soluzione di un colore giallo pochissimo stabile.

2° Con la soluzione solforica di α *naftol* [3] il reattivo, alla temperatura ordinaria, assume un colore giallo al momento del contatto colla goccia dell'acido.

Scaldando dolcemente, il liquido assume un colore aranciato intensissimo e si spande sulla superficie interna della capsula aderendovi molto fortemente e tingendola dello stesso colore.

Tale colorazione è stabilissima. Aggiungendo acqua o alcool essa non cambia.

Come vedesi queste reazioni servono non solamente a distinguere l'acido piruvico dagli acidi citrico, tartrico, malico ecc. le cui reazioni con questi reattivi sono molto differenti, ma ci offrono anche un mezzo facile per distinguere fra loro i due naftoli α e β.

(1) Comptes Rendus, 8 febbraio 1897.

(2) La soluzione solforica di β naftol, è di un colore giallo rossastro (aranciato).

(3) La soluzione solforica di α naftol, ha il colore del ribes.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Madrid.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

Sopra un nuovo metodo indiretto di valutazione delle aldeidi nell'essenza di limone.

Nota di E. BERTÈ.

(*Giunta il 1° maggio 1905*).

Parecchi chimici da tempo rivolsero la loro attenzione su di un metodo rigoroso e pratico di determinazione quantitativa delle aldeidi nell'essenza di limone, e per quanti processi siansi, da circa un decennio pubblicati, (metodo Garnett, Döbner, Parry ecc. ecc.), non se ne è trovato ancora uno, che soddisfi l'opinione generale.

A tale oggetto in questi ultimi tempi, si è ingaggiata nel « Chemist and Druggist » (1), una polemica un po' vivace a proposito di processi chimici più o meno attendibili e della reale percentuale in aldeide, contenuta nell'essenza di limone, dalla quale discussione emerge il fatto, che, secondo alcuni le aldeidi nel limone debbano essere contenute nella quantità del 3 $^1/_2$ $^0/_0$ massimo e non mai del 7 $^0/_0$, come anticamente solevasi trovare.

Non volendo ritornare su quanto in proposito fu pubblicato nel menzionato giornale inglese, sul quale argomento, ho espresso a suo tempo la mia convinzione, mi piace ricordare due processi ultimi di determinazione delle aldeidi, largamente citati nei Bollettini della Casa Schimmel (anno 1904): l'uno è quello al bisolfito dei sigg. Kremers e Brandel, paragonabile al processo Schimmel per l'essenza di cannella, e a quello pubblicato da me e da Soldaini; l'altro è quello del sig. Sadtler, che ha fondamento sulla nota osservazione fatta dal sig. F. Tiemann, e cioè, che agitando una soluzione acquosa e diluita di solfito neutro di sodio con del citral, si forma dell'acido citraldiidrodisolfonico, e si mette in libertà della soda caustica, dalla quale si deduce, mediante titolazione con acido cloridrico $\frac{N}{2}$, la percentuale in citral contenuto.

Dai dosaggi praticati il Sadtler viene alla conclusione, che nell'essenza di limone il tenore in citral è di gr. 5,26 $^0/_0$.

(1) Chemist and Druggist, ag.-sett.-ott., 1903.

Oltre alle obbiezioni mosse da Schimmel [1], mi permetto far osservare che F. Tiemann nella sua importante pubblicazione [2], ha constatato che il citronellal, a differenza del citral, non dà reazione alcuna con una soluzione acquosa e diluita di solfito e bicarbonato di sodio ed anzi, trae profitto da tale proprietà, per separare il citral dal citronellal e dal metileptenone, in una mescolanza di tali prodotti.

La cifra di gr. 5,26 % ottenuta da Sadtler, indicherà quindi la quantità di citral esistente nell'essenza di limone, ma non mai la quantità totale delle aldeidi, che compongono la essenza di limone stessa.

Comunque, attenderemo quanto staranno per comunicarci i sigg. Schimmel nel loro prossimo bollettino, non avendo per ora dato il loro apprezzamento definitivo sul processo Sadtler.

Nuovo processo di valutazione delle aldeidi del limone.

Pur conservando fiducia al metodo di analisi delle aldeidi, secondo il processo al bisolfito potassico, proposto da me e da Soldaini [3], ho rivolto la mia attenzione su di un nuovo modo di determinazione delle aldeidi, ricavandole per via diretta dalle diverse deviazioni polarimetriche ottenute da un'essenza presa tal quale, e dalla medesima, allorchè siasi sottoposta all'azione di uno dei reattivi generali delle aldeidi.

Il nuovo processo è basato sul principio che se un'essenza devia X, privata completamente dal suo principio aldeidico, dovrà deviare Y.

Dalle due osservazioni polarimetriche, fatte nelle stesse condizioni, si dedurrà indirettamente la quantità di aldeidi contenute. Del resto, non è questo il primo caso in cui il polarimetro viene adoperato in analisi quantitativa (vedi glucosio, saccarosio ecc.) e le determinazioni compiute con tale strumento, riescono preferibili per sollecitudine ed esattezza.

La pratica dettagliata dell'esecuzione è la seguente:

(1) Bull. de Schimmel, avril-mai., 1904, pag. 51.
(2) Beric. d. deuts. Ges., 32, (1899), 412.
(3) Chemist and Druggist, sett. 1903.

A cc. 10 di essenza, si addizionano cc. 50 di una soluzione satura di bisolfito potassico in una bevuta Erlenmeyer della capacità di circa cc. 250, indi si chiude con tappo in cui trovasi innestata una canna di vetro della lunghezza di cm. 40 a 45. La miscela si scuote fino ad emulsione e si scalda su b. m. bollente per 10 minuti, agitando frequentemente e curando che non si scaldi troppo Si lascia raffreddare completamente, si scalda di nuovo per altri cinque minuti, agitando fortemente durante tutta l'operazione, quindi si lascia ritornare alla temperatura ambiente. La massa si introduce tosto in imbuto a robinetto della capacità di cc. 100, e dopo qualche tempo, si separa lo strato di essenza galleggiante, dalla sottostante soluzione di bisolfito in cui trovansi le aldeidi combinate. Si lava il terpene con poca acqua distillata per due volte, lo si filtra in presenza di un po' di solfato di sodio anidro, e quando è completamente limpido, lo si osserva al polarimetro.

La differenza fra le due deviazioni dell'essenza primitiva e del terpene, prese ben s'intende, nelle stesse condizioni di temperatura, darà indirettamente la quantità di aldeidi che conteneva l'essenza, secondo la seguente formula:

$$C = \frac{100\ (A - \alpha)}{A}$$

nella quale α rappresenta la rotazione dell'essenza primitiva, A la rotazione dell'essenza liberata dalle aldeidi, C la percentuale in aldeidi.

Parecchie furono le esperienze all'uopo compiute, sia su essenze genuine, sia su essenze appositamente adulterate, sia ancora su miscugli di composizione nota, partendo da terpeni di limone sicuramente puri, ai quali venne aggiunto quantità varie di citral di lemongrass inattivo alla luce polarizzata.

Per avere però fiducia nel metodo, bisognava anzitutto constatare, se l'azione dei reattivi generali delle aldeidi e del calore modifichi il potere rotatorio dei terpeni. Assoggettai per tal fine, del terpene da me previamente ricavato, all'azione prolungata di una soluzione satura di bisolfito potassico in b. m. bollente, e nelle condizioni superiormente descritte, e per quanto siasi protratta

l'operazione, il terpene conservò inalterato, le proprietà che possedeva prima con i seguenti risultati:

Potere rotatorio + 66°,0′ a T. 20°
Peso specifico = 0,85190 a T. 15°

Comincierò intanto ad esporre i risultati ottenuti su essenze genuine, procuratemi dalla cortesia di alcuni produttori, dai quali risultati si osserva come eccezionalmente si possa trovare dell'essenza con 7,40 % di aldeide totale.

Essenze di limone pure

N. d'ordine	Distillazione frazionata secondo Soldaini e Bertè a p. o.					Peso specifico a t. 15°	Rotazione dell'essenza dopo il trattamento con bisolfito potassico	Differenza fra le rotazioni osservate	Citral o aldeide totale
1°	Rotazione	diretta	+ 57°,30′	a t.	20°	0,85890	+ 61°,00′	+ 3°,30′	gr. 7,14 %
	»	distillato	+ 58°,00′	»	»	—	—	—	—
	»	residuo	+ 56°,10′	»	»	—	—	—	—
2°	Rotazione	diretta	+ 61°,15′	»	»	0,85760	+ 65°,15′	+ 4°,00′	gr. 7,20 %
	»	distillato	+ 62°,00′	»	»	—	—	—	—
	»	residuo	+ 60°,40′	»	»	—	—	—	—
3°	Rotazione	diretta	+ 63°,15′	»	»	0,85790	+ 67°,00′	+ 3°,45′	gr. 7,05 %
	»	distillato	+ 63°,50′	»	»	—	—	—	—
	»	residuo	+ 62°,00′	»	»	—	—	—	—
4°	Rotazione	diretta	+ 61°,40′	»	»	0,85770	+ 65°,20′	+ 3°,40′	gr. 6,85 %
	»	distillato	+ 62°,20′	»	»	—	—	—	—
	»	residuo	+ 60°,10′	»	»	—	—	—	—

Essenze di limone pure

N. d'ordine	Distillazione frazionata secondo Soldaini e Bertè a p. o.			Peso specifico a t. 10°	Rotazione dell'essenza dopo il trattamento con bisolfito potassico	Differenza fra le rotazioni osservate	Citral o aldeide totale
5°	Rotazione	diretta	+ 59°,45′ a t. 20°	0,85870	+ 63°.15′	+ 3°,30′	gr. 6,90 %
	»	distillato	+ 60°,35′ » »	—	—	—	—
	»	residuo	+ 58°,15′ » »	—	—	—	—
6°	Rotazione	diretta	+ 63°,10′ » »	0,85810	+ 67°,20′	+ 4°,10′	gr. 7,18 %
	»	distillato	+ 63°,45′ » »	—	—	—	—
	»	residuo	+ 62°,00′ » »	—	—	—	—
7°	Rotazione	diretta	+ 60°,35′ » »	0,85820	+ 64°,40′	+ 4°,05′	gr. 7,40 %
	»	distillato	+ 61°,20′ » »	—	—	—	—
	»	residuo	+ 59°,20′ » »	—	—	—	—

Nel superiore quadro ed in quel che segue, oltre agli altri risultati, ho creduto riportare anche i dati forniti dalla distillazione frazionata, seguendo il metodo Soldaini e Bertè, la quale distillazione, secondo quanto fu pubblicato, nella mia ultima nota [1], non sempre è, da sola, sufficiente a dare un giudizio esatto, sulla più o meno genuinità di un'essenza, potendosi come è noto, riscontrare essenze contenenti dal 30 al 40 % di terpeni, pur rispondendo ai requisiti richiesti dalla distillazione.

Nel quadro seguente (N. 2) espongo i risultati ottenuti con essenze di limone appositamente sofisticate, aggiungendo quantità varie di terpene genuino, da me ricavato, e quantità del medesimo terpene addizionato ad olio comune, nella proporzione voluta per ridare il peso specifico.

Le essenze a tale scopo impiegate furono da me analizzate, man mano che presentavansi i campioni per l'analisi, e trovatele genuine, furono sottoposte alle varie prove con i seguenti risultati:

[1] Sulla nuova adulterazione dell'essenza di limone, Boll. Chim. Farm. 11 febbraio 1904.

Essenze di limone adulterate

Num. d'ordine	Distillazione frazionata secondo il processo Soldaini e Bertè	Peso specifico a t. 15°	Rotazione dell'essenza dopo trattamento con bisolfito potassico	Differenze fra le rotazioni dirette e del terpene dopo trattam. con bisolfito potassico	Citral o aldeide totale rinvenuta	OSSERVAZIONI
1°	Rotaz. diretta + 62°,10′ a t. 20°	0,85760	+ 65°,90′	+ 3°,80′	6,54 %	Essenza di limone aggiunta al 10 % di terpene.
	» distillato + 62°,10′ » »	—	—	—	—	
	» residuo + 62°,00′ » »	—	—	—	—	
2°	Rotaz. diretta + 63°,35′ » »	0,85670	+ 67°,00′	+ 3°,65′	6,10 %	Essenza di limone aggiunta al 15 % di terpene.
	» distillato + 63°,25′ » »	—	—	—	—	
	» residuo + 63°,40′ » »	—	—	—	—	
3°	Rotaz. diretta + 61°,15′ » »	0,85640	+ 64°,10′	+ 2°,95′	5,40 %	Essenza di limone aggiunta al 20 % di terpene.
	» distillato + 60°,45′ » »	—	—	—	—	
	» residuo + 61°,40′ » »	—	—	—	—	
4°	Rotaz. diretta + 60°,40′ » »	0,85890	+ 63°,45′	+ 3°,05′	5,65 %	Essenza di limone aggiunta al 20 % di terpene e gr. 1,80 % di olio.
	» distillato + 61°,10′ » »	—	—	—	—	
	» residuo + 60°,00′ » »	—	—	—	—	

Essenze di limone adulterate

Num. d'ordine	Distillazione frazionata secondo il processo Soldaini e Bertè	Peso specifico a t. 15°	Rotazione dell'essenza dopo trattamento con bisolfito potassico	Differenze fra le rotazioni dirette e del terpene dopo trattam. con bisolfito potassico	Citral o aldeide totale rinvenuta	OSSERVAZIONI
5°	Rotaz. diretta + 61°,20′ a t. 20°	0,85880	+ 64°,00′	+ 2°,80′	5,15 %	Essenza di limone aggiunta al 25 % di terpene e gr. 2,00 % di olio.
	» distillato + 61°,50′ » »	—	—	—	—	
	» residuo + 61°,10′ » »	—	—	—	—	
6°	Rotaz. diretta + 58°,10′ » »	0,85850	+ 60°,60′	+ 2°,50′	4,85 %	Essenza di limone aggiunta al 30 % di terpene e gr. 2,4 % di olio.
	» distillato + 57°,50′ » »	—	—	—	—	
	» residuo + 58°,20′ » »	—	—	—	—	
7°	Rotaz. diretta + 57°,15′ » »	0,85940	+ 59° 50	+ 2°,35°	4,64 %	Essenza di limone aggiunta al 35 % di terpene e gr. 2,8 % di olio.
	» distillato + 57°,50′ » »	—	—	—	—	
	» residuo + 56°,15′ » »	—	—	—	—	
8°	Rotaz. diretta + 62°,00′ » »	0,85870	+ 64°,30′	+ 2°,30′	4,21 %	Essenza di limone aggiunta al 40 % di terpene e gr. 3,10 % di olio.
	» distillato + 61°,45′ » »	—	—	—	—	
	» residuo + 62°,10′ » »	—	—	—	—	

Ma delle esperienze compiute, quelle di maggior interesse per l'attendibilità del processo polarimetrico, vennero fornite da miscugli noti di citral e di limonene.

A tale oggetto fu impiegato del citral puro di lemongrass, inattivo alla luce polarizzata, ritirato dalla fabbrica di Kahlbaum di Berlino, e del limonene ottenuto da essenza genuina, con deviazione ottica di $+ 66^{0},0'$ a t. 20^{0}.

Le superiori prove furono a varie riprese ripetute e in condizioni varie di temperatura, ed in ogni caso diedero risultati assai soddisfacenti.

I risultati ottenuti furono:

Quantità di limonene aggiunto	Quantità di citral di lemongrass aggiunto	α D 20° della miscela	α D 20° del terpene dopo trattamento con bisolfito potassico	Differenze fra le α D 20° osservate	Quantità di citral trovato in V.	Quantità di citral calcolato
cc. 19,8 limonene	cc. 0,2 citral	+ 65°,28′	+ 66°,0′	+ 0°,70′	1,10 %	1,00 %
» 19,6 »	» 0,4 »	+ 64°,70′	id.	+ 1°,30′	1,97 »	2,00 »
» 19,4 »	» 0,6 »	+ 64°,0′	id.	+ 2°,0′	3,04 »	3,00 »
» 19,2 »	» 0,8 »	+ 63°,30′	id.	+ 2°,70′	4,10 »	4,00 »
» 19 »	» 1 »	+ 62°,70′	id.	+ 3°,30′	5,00 »	5,00 »
» 18,8 »	» 1,2 »	+ 62°,00′	id.	+ 4°,0′	6,07 »	6,00 »
» 18,6 »	» 1,4 »	+ 61°,30′	id.	+ 4°,70′	7,13 »	7,00 »
» 18,4 »	» 1,6 »	+ 60°,70′	id.	+ 5°,30′	8,04 »	8,00 »
» 18,2 »	» 1,8 »	+ 60°,0′	id.	+ 6°,0′	9,10 »	9,00 »
» 18 »	» 2 »	+ 59°,30′	id.	+ 6°,70′	10,16 »	10,00 »

Da ultimo, mi piace riportare alcune esperienze ricavate d un concentrato privo di terpeni, avuto per cortesia della spett bile Ditta Santi De Pasquale e Figli, ai quali colgo qui l'occ sione per sentitamente ringraziarli.

Con tale ricerca volevo constatare se nel concentrato privo terpeni si trovassero dal 40 al 50 % di aldeidi come fu pubblicat dal sig. E. Parry [1] e dai sigg. Burgess e Cild [2], e ciò ho cons guito seguendo tanto il metodo polarimetrico, quanto il vecchi processo al bisolfito potassico di Soldaini e Bertè.

Il concentrato all'analisi ha dato i seguenti risultati:

Potere rotatorio a t. 15°	9°,20'
Peso specifico » »	0,89750
Quantità di eteri (calcolato come acetato di geranile) gr.	19,50 %
Indice di rifrazione a t. 15° (Refrattometro Zeiss) .	89° —

La ricerca delle aldeidi, tranne qualche leggera modificazione fu eseguita secondo le indicazioni fornite per l'essenza di limon e cioè:

Su 10 cc. di concentrato determinato, fu fatto agire cc. 100 d una soluzione satura di bisolfito potassico in bevuta Erlenmeye di cc. 250, e riscaldato nelle condizioni sopra accennate.

L'essenza separata, fu lavata con acqua distillata, e dopo fi trazione se ne ottenne cc. 1,5, con odore gradevolissimo di acetat di geranile e con un potere rotatorio di — 22°,40' a t. 15°.

L'indice di rifrazione dell'acetato di geranile era = 81° a t. 15 (Refrattometro Zeiss) e i risultati ottenuti furono:

(1) Chemist and Druggist, 1901, ag.
(2) Bull. Schimm., avril, 1902, pag. 3.

N. d'ordine	α D 15° del concentrato	α D 15° del residuo rimasto dal trattamento col bisolfito potassico	Differenza fra le α D 15° osservate
1°	— 9°,30′	— 22°,40′	— 13°,10′
2°	— 9°,30′	— 22°,40′	— 13°,10′
3°	— 9°,30′	— 22°,37′	— 13°,07′
4°	— 9°,30′	— 22°,40′	— 13°,10′

Da tali risultati, nota la quantità di geraniol, si può facil-
ıente arguire la quantità di citral assorbito dal bisolfito. Dalla
›rmula superiormente data, e con la deviazione di — 22°,40′ a t.
5°, si ricava infatti che la quantità in volume di aldeidi esistente
di 58,49 %. e per 100 parti in peso di 65,72 %.

Col vecchio metodo al bisolfito potassico di Soldaini e Bertè,
i è ottenuto, impiegando le stesse quantità sopra citate, (cc. 10 di
oncentrato di limone per cc. 100 di soluzione satura di bisolfito)
na diminuzione nella pipetta graduata di cc. 5,8, occupando cioè
'essenza non entrata in combinazione col bisolfito, lo spazio di
c. 4,2. Da tali cifre si deduce che la quantità di aldeidi rinve-
ıuta è di 65,16 % in peso.

Tale percentuale fu trovata operando col concentrato dei sigg.
;anti De Pasquale e Figli: altre prove mi propongo di fare, su pa-
ecchi altri concentrati privi di terpene, per potere stabilire quale
ealmente sia il tenore delle aldeidi generalmente riscontrato.

Come già venne pubblicato fin dal 1896, l'analisi chimica del
'essenza di limone, oggi, più che mai può dirsi risoluta, dappoichè
l complesso di determinazioni a farsi, prima di dare il proprio
iudizio, porta l'analista a conclusioni sicure. Però mentre pochi
nni fa, pareva che la distillazione frazionata avesse, assieme al
olarimetro, risoluto quasi per intero la difficile questione della
icerca di adulterazioni dell'essenza di limone, oggi pel nuovo orien-
amento dato alle adulterazioni stesse, necessitava trovare un me-
odo di determinazione del citral più esatto di quello adoperato
inora.

Mi auguro infine che il mio processo venga largamente provato, e che si investighi, a proposito del rendimento industriale del concentrato privo di terpeni, quali sieno le ragioni scientifiche di una resa cotanto inferiore alle cifre ottenute dall'analisi chimica.

Messina, febbraio 1905, Laboratorio di Analisi.

Su alcune nuove relazioni di analogia fra tallio e alluminio.

Nota di V. FORTINI.

(*Giunta il 3 maggio 1905*).

Alcuni anni fa avevo intrapreso, col compianto Chiar.mo Professore Piccini, un corso di ricerche sui composti di sesquiossido di tallio, allo scopo di meglio far risaltare le analogie che questo elemento ha con l'alluminio e coi suoi omologhi indio e gallio.

I resultati di questo studio furono in parte da noi allora comunicati [1] con una nostra nota preliminare, in attesa di completare il lavoro, cosa che ci fu fino ad ora impedita da circostanze indipendenti dalla nostra volontà. La morte tanto prematura dell'illustre mio maestro e collaboratore mi ha costretto a riordinare e continuare da solo le osservazioni fatte, poichè mi sembrò che le conclusioni a cui eravamo giunti avessero una certa importanza e non volli tralasciare dal comunicarle.

Lo scopo che ci prefiggemmo con questo studio fu, come ho detto, il mettere in evidenza le relazioni di analogia che legano il tallio agli elementi del terzo gruppo del sistema periodico, relazioni di analogia che fino ad ora non si manifestavano bene evidenti, perchè non si conosceva nessun composto della forma TlX^3 isomorfo col corrispondente dell'alluminio o con qualcuno dei suoi omologhi, e in particolar modo resultava la mancanza degli allumi di tallio.

[1] Zeitschrift für anorg. Chem. Ban., XXXI, 451.

È noto che il solfato di alluminio forma questi allumi con una grande facilità, allumi che il gallio dà pure molto facilmente, mentre l'indio li forma con qualche difficoltà. Infatti il suo allume ammonico, a temperatura ordinaria, perde parte della sua acqua di cristallizzazione, e a 36° esiste il punto di passaggio da questo allume ad un altro solfato doppio meno idrato che corrisponde alla formula:

$$(SO_4)_3In_2SO_4(NH_4)_2 + 8\,H_2O$$

Si conoscono poi gli allumi d'indio e cesio, d'indio e rubidio, mentre l'allume potassico non è stato potuto ottenere e deve però formarsi ad una temperatura assai bassa. Questa diminuzione di stabilità degli allumi che va accentuandosi nella serie Al. Ga. In. era naturale si dovesse riscontrare ancora maggiore nel Tl, che è il termine superiore di questa serie. Infatti non si è mai riusciti a prepararli e ciò perchè non si è mai riusciti ad afferrare le condizioni di temperatura nelle quali questi sali possono esistere, condizioni di temperatura che *a priori* devono essere molto inferiori all'ordinaria.

Lo scopo primo, quindi delle nostre ricerche fu quello di determinare queste condizioni e di ottenere gli allumi di tallio poichè questi ci parvero quei composti che meglio di ogni altro si prestassero a risolvere la questione, inquantochè essi sono così caratteristici per questa famiglia di elementi e perchè in molti altri casi hanno servito così bene a caratterizzare la funzione di tanti sesquiossidi.

Allo scopo sopra accennato preparavo il solfato tallico, come in seguito descriverò, lo mescolavo con la quantità calcolata di solfato alcalino e poi facevo cristallizzare in differenti condizioni di temperatura, variando anche la quantità di acido libero esistente nella soluzione.

I replicati tentativi sfortunatamente, non portarono altro frutto che quello di spingermi allo studio di altri solfati doppi meno idrati ed all'aprirmi un'altra via di ricerche cioè quella di sperimentare se con l'alluminio era possibile ottenere dei solfati doppi meno idrati dell'allume ordinario che corrispondessero e fossero isomorfi con quelli che avevo ottenuto pel tallio. Con questo in-

tento continuai per molto tempo a fare tentativi i più svariati, sempre però con resultati poco soddisfacenti e non cessai che quando un fatto della massima importanza che mi fu dato osservare venne a risolvere la questione. Questo fatto fu, come in seguito descriverò, l'avere ottenuto l'allume di tallio in miscela isomorfa con quello di alluminio.

Quando si fa cristallizzare una miscela di solfato tallico con solfato di ammonio cristallizza da 0° a 20° un sale che corrisponde alla formula:

$$Tl_2(SO_4)^3SO_4(NH_4)_2 + 8\,H_2O$$

Ecco come si procede alla preparazione di esso.

Una certa quantità di solfato talloso viene aggiunta a poco per volta a dell'acqua nella quale si fa passare una lenta corrente di cloro fino a saturazione del liquido. La soluzione di solfato e cloruro tallico così ottenuta si libera col calore dell'eccesso di cloro e quindi si precipita con ammoniaca. Si lava per decantazione e si raccoglie su filtro l'idrato tallico precipitato e dopo averlo prosciugato si scioglie nella quantità calcolata di acido solforico (per 2 gr. solfato talloso occorrevano cc. 1,1 di H_2SO_4 che si adoperava nella concentrazione 1 : 3, poichè usando un acido più concentrato si ha sviluppo di ossigeno e formazione di solfato talloso, con un acido più diluito necessita aggiungere una forte quantità di acido in eccesso, data la grande idrolizzaiblità del solfato tallico).

La soluzione di solfato tallico così ottenuta si addiziona della quantità calcolata (nel caso nostro gr. 0,52) di solfato ammonico e si pone a cristallizzare nel vuoto su acido solforico. Ecco i risultati analitici ottenuti con detto sale che dai saggi qualitativi si riconobbe contenere ossido tallico, ammoniaca, acido solforico e acqua.

I. Gr. 0,9098 perdevano di peso a 100° gr. 0,1348.

Sciolti in acqua acida per acido cloridrico davano:

a) Gr. 0,4287 di idrato tallico che trasformato in ioduro dava:

b) Gr. 0,6214 di ioduro talloso.

Il liquido da cui si era separato il tallio dava con cloruro di bario gr. 0,8608 di solfato di bario.

II. Gr. 0,6840 davano gr. 0,1222 di cloruro di ammonio.

	Calcolato		Trovato I		Trovato II
$8\,H^2O$	144,16	14,81	14,81		—
$4\,SO^4$	384,24	39,49	39,98		—
Tl^2	408,2	41,96	*a*) 42,16	*b*) 42,12	—
$2\,(NH^4)$	36,16	3,71	—		3,79
$Tl^2(SO^4)^3SO^4(NH^4)^2+8H^2O$	972,76	99,97	99,74		—

L'acqua veniva determinata per perdita di peso a 100°, il sale anidro si scioglieva in acido cloridrico diluito e si precipitava con ammoniaca; si seccava l'idrato tallico a 60°-70° e si pesava, calcolandolo come $Tl^2O^3+H^2O$; poi si scioglieva in acido solforico si riduceva con SO^2 e si precipitava nuovamente il tallio come ioduro talloso, che si lavava con una soluzione di ioduro potassico all'1 % e quindi con alcool a 80 %, si seccava a 120°-150° e si pesava. Le due determinazioni concordarono sempre. L'acido solforico si dosava nel liquido dal quale si era separato l'idrato tallico pesandolo come solfato di bario. L'ammoniaca si determinava in altra porzione di sostanza, spostandola con potassa, facendola assorbire dall'acido cloridrico e pesandola come cloruro di ammonio. Questo è il metodo analitico seguito e che dette resultati migliori di ogni altro sperimentato, fra i quali è buono anche quello di pesare il Tl allo stato di solfato talloso, pur offrendo lo svantaggio di non potere determinare l'acido solforico nella stessa porzione di sostanza.

Questo sale cristallizza assai bene; le forme predominanti sono quelle [110] e [100], le faccie della prima sono le migliori, quelle dell'altra forma sono le più sviluppate, ma striate in modo che al goniometro presentano una serie d'immagini confuse e irregolari. I cristalli sono terminati da due o tre faccette di cui due sono generalmente sviluppate e sempre presenti e da considerarsi come faccie di [011], le altre due troncano gli spigoli che le prime due formano con le faccie posteriori di [110]. Le misurazioni più concordi sono quelle che si riferiscono alla forma [110]; esse hanno dato come media:

$$110 : \overline{1}10 = 92^\circ,35'$$

$$110 : 1\overline{1}0 = 87^\circ,25'$$

$$18^\circ -$$

Con gli altri angoli per quanto non ben determinabili per la piccolezza delle faccie, si ebbe:

$$011 : \bar{011} = 79^0,13'$$
$$011 : 100 = 63^0,22',30''$$
$$011 : 110 = 55^0,57'$$
$$011 : \bar{m}\,n\,p = 36^0,14'$$
$$\bar{m}\,n\,p : 110 = 80^0,30'$$

Se ne ricava il rapporto assiale

$$a : b : c = 0,9559 : 1 : 0,68361$$
$$\beta = 54^0,21',45''$$

Questi cristalli sono molto rifrangenti, a 100° perdono tutta l'acqua di cristallizzazione, a 20°-25° sfloriscono facilmente. Con l'acqua s'idrolizzano fortemente mentre si sciolgono molto bene negli acidi diluiti [1].

In modo perfettamente analogo si otteneva il sale:

$$(SO^4)^3Tl^2SO^4K^2 + 8H^2O$$

Per prepararlo si partiva da gr. 4 di solfato talloso. L'idrato tallico ottenuto, come precedentemente è detto, si scioglieva in cc. 5 di acido solforico 1:3 e vi si aggiungevano gr. 1,2 di solfato potassico.

Dalla miscela cristallizzava in piccolissimi cristalli un sale nel quale fu riscontrato ossido tallico, potassio, acido solforico ed acqua e di cui ecco i risultati quantitativi:

I. Gr. 0,5214 perdevano a 100° gr. 0,0732 acqua, sciolti in acqua e precipitati con ammoniaca davano:

a) Gr. 0,2464 in $Tl^2O^3H^2O$ che trasformati in ioduro davano:

b) Gr. 0,3284 di ITl.

Il liquido da cui si era separato il Tl davano con Cl^2Ba gr. 0,4810 di solfato di bario.

[1] Debbo questi dati cristallografici alla gentilezza del Dott. Panichi che misurò questi cristalli.

Al liquido da cui si era separato il solfato di bario si aggiungeva H^2SO^4, si filtrava e si portava a secco. Si ottenevano così gr. 0.0924 di solfato potassico.

II. Gr. 0,5674 perdevano a 100° gr. 0,0775 acqua.

Separando il tallio e portando a secco si ottenevano gr. 0,0993 di solfato potassico.

	Calcolato		Trovato I	Trovato II
$8\,H^2O$	144,16	14,2	14,03	13,65
$4\,SO^4$	384,24	37,85	37,95	—
Tl^2	408,2	40,22	*a*) 40,48 *b*) 39,3	—
K^2	78,3	7,71	7,69	7,95
$(SO^4)^3Tl^2SO^4K^2 + 8H^2O$	1014,9	99,98	100,15	—

Il processo analitico era sempre quello usato per il sale di ammonio.

Questo sale è molto più instabile di quello di ammonio, perde l'acqua con molta facilità, cristallizza molto difficilmente tanto che non si poterono ottenere cristalli misurabili.

Ancora meno stabile è il sale di rubidio e quasi sempre dalla miscela dei due solfati si ottiene una polvere cristallina resultante dal miscuglio di differenti idrati. Si ottenne piccola quantità di sale cristallizzato facendo evaporare lentamente a bassa temperatura.

Il metodo di preparazione è identico al precedente. Il sale che resultò contenere ossido tallico, rubidio, acido solforico e acqua dette questi risultati:

Gr. 0,2862 perdono a 100° gr. 0,0366 acqua.

Il residuo sciolto e precipitato con ammoniaca dava:

a) Gr. 0,1190 di $Tl^2O^3H^2O$, che trasformati in ioduro talloso davano:

b) Gr. 0,1660 di ITl.

Il liquido da cui si era separato il tallio dava gr. 0,2330 di solfato di bario.

	Calcolato		Trovato
$8\,H^2O$	144,16	12,64	12,70
$4\,SO^4$	384,24	33,70	33,17
Tl^2	408,2	35,80	*a*) 36,14 *b*) 35,76
Rb^2	203,4	17,84	17,99
$(SO^4)_3Tl^2SO^4Rb^2 8H^2O$	1140	99,98	100

Si seguiva anche in questo caso lo stesso processo analitico; il rubidio si calcolava per differenza. Questi cristalli presentano maggiore tendenza che i precedenti a perdere l'acqua di cristallizzazione, mantengono però sempre i caratteri dei medesimi e la stessa forma cristallina. Se ne ottennero cristalli discretamente formati ma si alterarono durante la misurazione.

Non fu possibile ottenere il sale corrispondente del cesio, perchè in qualunque condizione ci si ponesse si separava una polvere cristallina, che all'analisi dava numeri non costanti. Così per esempio in diverse cristallizzazioni si trovò per l'acqua

6,34 % 9,8 % 7,5 %

Una determinazione quantitativa sarebbe la seguente:

I. Gr. 0,7058 perdevano a 100°, gr. 0,045 di acqua sciolti ecc. davano gr. 0,1764 di $Tl^2O^3H^2O$ e gr. 0,4010 di TlI.

Il liquido da cui si era separato il tallio evaporato dava gr. 0,2386 di solfato di cesio.

II. Gr. 0,5163 davano gr. 0,4276 di solfato di bario.

H^2O	6,34	6,30
SO^4	34,07	
Tl^2	35,00	
Cs	24,7	
	100,11	

alla quale non si può riferire nessuna formola e non può essere che un miscuglio di differenti idrati inferiori [1].

Questi solfati mostrano quindi una maggiore tendenza a perdere l'acqua di cristallizzazione quanto più elettropositivo è il metallo che entra in combinazione col tallio; essi hanno la stessa composizione che quelli corrispondenti d'indio ed è credibile che avranno anche la stessa forma cristallina per quanto di questi ultimi non ci sia citata nessuna misura cristallografica. Per il gallio simili sali non sono conosciuti e nemmeno per l'alluminio.

La seconda parte del presente lavoro, come ho sopra accen-

[1] Locke, Am. Chem. Journ., 27, 280.

nato, fu quindi diretta ad ottenere con l'alluminio dei solfati doppi con 8 H^2O.

I primi tentativi furono fatti sciogliendo l'allume ordinario in solventi che potessero agire da disidratanti, così si usava l'alcool etilico a diverse concentrazioni, l'acido solforico, ma si ottennero sempre cristalli ottaedrici di allume. Guidato dai lavori di Lecoq di Boisbaudran sulle soluzioni soprassature per mezzo delle quali egli potè ottenere per la serie dei vetrioli i solfati con 4, 5 o 7 H^2O a seconda che esso seminava nella stessa soluzione il sale con 4, 5 o 7 molecole di acqua, io preparava una soluzione soprassatura di allume ammonico (1 p. acqua, 2 p. allume) chiudevo accuratamente con un tampone di cotone, il recipiente mentre la soluzione bolliva ancora perchè raffreddandosi l'aria che penetrava si filtrasse e abbandonasse ogni traccia di sostanze sospese e lasciavo qualche tempo a sè in modo da accertarmi che la soluzione si manteneva in stato di soprassaturazione. Quindi, con infinite cautele, seminavo il sale di tallio con 8 H^2O.

Quando l'operazione riesce bene, perchè è inutile accennare che basta la minima inavvertenza perchè la soluzione si rapprenda subito in una massa cristallina d'allume, dopo 24 ore di riposo circa si separano dei cristallini al fondo del recipiente che all'abito di essi e per tutti i caratteri osservati così macroscopicamente somigliano perfettamente ai solfati doppi di tallio e ammonio da me sopra descritti.

Se per ottenere questi cristalli incontrai difficoltà sperimentali non indifferenti, queste si fecero addirittura insuperabili quando tentai di separare il sale così formato per procedere all'analisi. Tutti i mezzi che la mente potè suggerirmi onde raggiungere lo scopo furono sperimentati ma sempre basta anche una traccia di acqua madre che rimanga aderente ai cristalli, quando vengono disturbati, da limpidi che erano si fanno opachi, assorbono acqua e riscaldandosi fortemente danno un aggregato di piccoli ottaedri.

Però se non si potè avere nessun dato certo che i cristalli sopra accennati fossero il sale di alluminio corrispondente a quello d'indio e tallio e se le analisi che tentai fare mi dettero numeri non costanti sui quali era impossibile qualunque argomentazione, il fatto unico di essersi originati per la presenza del sale di tallio

nella soluzione, porta quasi alla certezza che essi fosserò isomorfi con esso. E che l'alluminio ad una certa temperatura non dia più l'allume ma bensì un idrato inferiore lo mostra anche la curva di solubilità dell'allume stesso; infatti mentre fino a 70°-80° la solubilità di esso va aumentando gradatamente, verso 90° aumenta enormemente, come si rileva dai seguenti numeri:

Temperatura	Allume potassico	Allume ammonico
20°	15,13	13,66
30°	22,01	19 29
40°	30,92	27,27
50°	44,11	36,51
60°	66,65	51,29
70°	90,67	71,97
80°	134,47	103,08
90°	209,31	187,82
100°	357,48	421,90

e ciò molto probabilmente è dovuto all'originarsi di un altro sale meno idrato e più solubile.

Che questo sale meno idrato sia precisamente quello con $8 H^2O$ forse lo dimostreranno ulteriori studii che mi riserbo di fare, i quali saranno diretti a determinare il punto di passaggio dell'allume ordinario nel sale meno idrato e quindi a sperimentare ad una temperatura superiore ad esso.

Per la questione ha molto maggior valore l'osservazione fatta in seguito che viene a ricondurre queste ricerche sulla prima linea che ci eravamo tracciati. Quando si fa una miscela di solfato tallico ammonico e di allume ammonico, sciolti nella minima quantità di acqua e di acido solforico possibile, e si pone a cristallizzare, si ottengono dei cristalli monometrici che contengono in miscela l'allume tallico e l'allume ordinario. Variando sia le proporzioni fra i due sali mescolati, sia le condizioni nelle quali si opera la cristallizzazione, il rapporto fra allume tallico e allume alluminico varia in modo non definitivo ciò che dimostra che questi due sali cristallizzano in miscele isomorfe. Questo fatto risolve completamente la questione trattata perchè le miscele isomorfe sono la più bella e più indiscutibile prova dell'isomorfismo di due composti

Ecco l'analisi di uno di questi allumi doppi nel quale l'analisi quantitativa aveva rivelato la presenza di Tl^2O^3, Al^2O^3, NH^3, H^2SO^4 e H^2O:

I. Gr. 0,5026 davano gr. 0,2286 di H^2O.

II. Gr. 0,372 davano gr. 0,0212 di JTl e gr. 0,392 di Al^2O^3.

III. Gr. 0,4254 davano gr. 0,4265 di SO^4Ba.

IV. gr. 0,4606 davano gr. 0,0526 di $ClNH^4$.

	Trovato				Calcolato per una miscela di			
	I	II	III	IV	allume tallico 10,73 %		allume alluminico 89,27 %	
H^2O	45,5	—	—	—	3,75	+	42,45	= 46,20
Tl^2	—	3.48	—	—	3,73	+	—	3,73
Al^2	—	5,35	—	—	—		5,30	5,30
SO^3	—	—	44,35	—	3,26	+	37,82	41,08
NH^4	—	—	—	3,84	0,30		3,55	3,85

I cristalli prima di essere sottoposti all'analisi erano accuratamente osservati al microscopio a luce polarizzata onde accertarsi che fossero tutti isotropi e ciò, unito all'osservazione accurata della loro forma, dava la certezza che essi fossero tutti della stessa specie.

Il tallio si precipitava come ioduro talloso dalla soluzione ridotta con anidride solforosa; l'allumina si precipitava con ammoniaca nel liquido da cui si era separato il tallio. In porzioni differenti di sostanza si dosavano l'acido solforico e l'ammoniaca.

L'acqua veniva determinata calcinando la sostanza mescolata a ossido di magnesio in tubo chiuso ad una estremità, raccogliendo l'acqua e l'ammoniaca in tubi a pomice solforica tarati, e detraendo dal peso totale quello dell'ammoniaca determinata in precedenza.

Quest'allume misto è assai più solubile dell'allume ordinario, ha una maggiore lucentezza e rifrangenza, s'idrolizza fortemente, separando ossido tallico. All'aria si mantenne molto bene.

Se si riassumono tutti i fatti notati cioè: primo, la possibilità che ha il sesquiossido di tallio di sostituire l'allumina negli allumi; secondo, il potere il tallio dare dei solfati doppi coi solfati alcalini cristallizzati con $8H^2O$ come l'indio e infine la probabile esistenza anche per l'alluminio di questi ultimi sali si conclude

che le relazioni che questo elemento ha coi suoi omologhi sono molto più intime di quelle che i fatti finora noti potevano rilevare e che quindi la posizione che il Tl occupa per il suo peso atomico nel terzo gruppo del sistema periodico è completamente giustificata dalle di lui proprietà.

Genova, Laboratorio Chimico delle Gabelle.

Sulla fenilidrazina come agente riduttore in chimica organica.

Replica ai signori G. Oddo ed E. Puxeddu

di G. PLANCHER.

(Giunta il 27 settembre 1905).

Ho letta la risposta dei signori G. Oddo ed E. Puxeddu [1] alla mia comunicazione fatta alla Società Chimica di Roma nella seduta del 23 luglio [2] ultimo scorso ed in complesso mi compiaccio che da quella resti confermato quanto avevo asserito, cioè che la fenilidrazina era stata impiegata per ridurre molti altri corpi oltre i nitroderivati; e che i predetti non neghino che l'importanza della fenilidrazina come riducente anidro era, già da tempo, dimostrata.

Debbo compiacermene perchè, sottigliezze a parte, questi erano i fatti che io tenevo a precisare.

Però non rifuggo dall'entrare nei dettagli della discussione; e dichiaro, anzitutto, che i miei appunti erano diretti in modo ben preciso e ben chiaro al sunto della comunicazione dei predetti signori inserito nei Rendiconti della Società [3], che è per ora l'unico testo ufficiale e pubblico, e che tale rimarrà per non breve tempo fino a tanto, cioè, che la Gazzetta chimica italiana pubblichi la memoria per esteso, e che non mi sono creduto in dovere di portare quella pazienza che i miei oppositori invocano da me, di attendere questa pubblicazione.

(1) Gazz. chim. ital., 35-II-233.
(2) Rendiconti della Società Chimica di Roma, III, 135.
(3) Rendiconti della Società Chimica di Roma, III, 113-115.

Essi scrivevano: « L'azione riducente della fenilidrazina si era utilizzata in chimica organica con vantaggio finora, soltanto per ridurre i nitrocomposti aromatici nelle ammine corrispondenti in seguito ai lavori di Barr Walther e Schmidt, e Gattermann »; ora dicono (1) che la prima parte di questa affermazione non è loro soltanto e rimandano a questo proposito al sunto di Lenze della memoria di Walther comparso nei Berichte (2). Io tengo davanti tale sunto non solo, ma ancora le due memorie originali di Walther (3) e non trovo nulla che legittimi tale affermazione.

È bensì vero che Walther non cita il mio lavoro (4): è questa una disgrazia che capita non di rado a noi italiani cogli stranieri, e che tanto più duole quando avviene coi nostri connazionali. In quel caso però non credetti di rilevare l'omissione in quanto che io e Walther lavoravamo contemporaneamente (5).

Io posso ammettere che la frase da loro usata « utilizzata con vantaggio... soltanto per ridurre i nitrocomposti » non significhi « limitata » ai nitrocomposti aromatici; ma è appunto perchè non consento con loro in quel giudizio che ho voluto ricordare che Walther, O. Fischer e L. Wacker si sono occupati con vantaggio dell'azione riducente della fenilidrazina con altri corpi e che io stesso me ne ero occupato. Ho citato di proposito due brani della mia memoria, che hanno avuto la fortuna di non meritare la critica dei sigg. Oddo e Puxeddu, nei quali si dice quali sono i vantaggi nell'adoperare la fenilidrazina per avere dai nitrosofenoli gli amminofenoli (6).

I miei contradittori trovano che io ho citato ben pochi lavori e che le applicazioni della fenilidrazina non sono molto numerose.

Pel primo punto risponderò che la colpa non è mia se, pur essendo pochi, essi non li avevano citati tutti. Ma pel secondo è bene si sappia che la memoria di Walther occupa ben trentotto pagine del « Journal für praktische chemie » (7) e tratta non sol-

(1) Rendiconti succitati, III, 115 e Gazz. chim. ital., 35, II, 233.
(2) Berichte, 29, 977 (R).
(3) Journ. für prakt. Chem., Neue Folge, 52, 141 e 53, 433-471.
(4) Gazz. chim. ital., 25, II, 379.
(5) La mia memoria è del 16 agosto 1895, quelle di Walther del 15 agosto 1895 e del 9 luglio 1896.
(6) Rendiconti succitati, III, 136.
(7) Journal für prakt. Chem., Neue Folge, 53, 433-471.

tanto del comportamento dei nitroderivati, ma, si può dire, di tutte le classi di corpi allora accessibili e che presentavano la probabilità di reagire colla fenilidrazina. Molti di essi poi sono capi di serie ormai numerose, tra essi si trova quell'amminoazobenzolo [1], tanto simile agli ossiazocomposti, e che, riducendosi a difenilammina, presenta una reazione strettamente analoga a quella ora trovata da Oddo e Puxeddu, ma che essi non avevano citato, come non avevano citata la riduzione dei nitrosofenoli fatta da O. Fischer e L. Wacker e da me, che si opera colla stessa fenilidrazina e conduce agli stessi amminofenoli che Oddo e Puxeddu ottengono dagli ossiazoderivati.

Per queste citazioni bastavano poche parole ed anche la sobrietà dei Rendiconti glie le avrebbe acconsentite.

In un periodetto che finisce con un punto esclamativo si legge: « come se.... Walther non avesse riveduto anche il comportamento generale dei nitrosocomposti! ».

Siccome questa frase ha l'aria di voler dire più dello stretto senso delle parole, è bene che il lettore sappia che Walther si è occupato assai brevemente, ripetendo le esperienze di O. Fischer e Wacker, delle nitrosobasi, e del nitrosobenzolo; dei nitrosofenoli però, solo il nitroso β-naftolo ha trattato colla fenilidrazina, e senza arrivare all'amminonaftolo corrispondente [2].

Io ho trattato parecchi nitrosofenoli e i nitrosonaftoli colla fenilidrazina ed operando diversamente da Walther, da tutti ho ottenuto l'amminoderivato corrispondente, al pari che Fischer e Wacker dal nitrosofenolo. Perciò, Walther non ha riveduto nè le esperienze di Fischer e Wacker, nè le mie sui nitrosofenoli.

I sigg. Oddo e Puxeddu lasciano che io apprezzi come più mi aggrada il mio lavoro.

Tutta loro bontà! Ma io vorrei mettere in guardia il lettore contro quella frase, perchè non mi tacciasse nemmeno di smodato affetto per quel mio primogenito.

Se infatti si piglierà la briga di leggere la mia memoria del 1895 [3] e la mia recente comunicazione alla Società Chimica di Roma, vedrà che in esse è detto fin da principio e senza altrui

(1) Ibid., pag. 465.
(2) Journal für prakt. Chem., Neue Folge, 53, 451.
(3) Gazz. chim. ital., 25, II, 379.

richiamo, che si trattava della reazione di Fischer e Wacker, per la quale io avevo semplicemente trovato un modo di operare tale da escludere, o quasi, la formazione di prodotti secondarii, e si persuaderà che le ricerche vi sono descritte, quantunque giovenilmente (nella prima), pure senza esagerazioni.

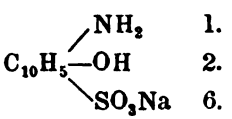
Dispiace forse ai sigg. Oddo e Puxeddu che io abbia affermato chiaramente che l'importanza della fenilidrazina come riducente anidro (e per ottenere gli amminofenoli, aggiungo ora) era già dimostrata, e non trovano che io avessi motivo per farlo. Troveranno però almeno scusabile, che io non mi rassegnassi a lasciar relegare le applicazioni della fenilidrazina da me fatte coi nitrosofenoli, tra quelle utilizzate senza vantaggio.

Bologna, 17 settembre 1905.

Su un nuovo reattivo del potassio.

Nota di EUGENIO PINERUA ALVAREZ.

Il nuovo reattivo è una soluzione al 5 % (satura) d'amidonaftol solfonato sodico 1.2.6 (iconogeno).



La soluzione di questo reattivo và fatta al momento in cui deve impiegarsi, adoperando acqua distillata bollita e fredda, e può anche all'occorrenza conservarsi in recipienti di vetro nero, pieni e ben chiusi.

La sensibilità di questo reattivo è grande quanto quella del cloruro platinico, e può essere impiegato sia in presenza di sali ammoniacali, che di sali di magnesio, purchè questi ultimi si trovino presenti in quantità tale da non venire precipitati dal carbonato ammonico.

E' inoltre applicabile a tutte le speci di composti potassici, compreso lo joduro, purchè la reazione sia neutra.

Risulta perciò opportuno il suo uso in tutti quei casi in cui non si possono impiegare i reattivi fino ad ora conosciuti, come per es. il cloruro di platino, il nitrito cobaltico sodico, il tartrato monosodico, gli acidi fluosilicico, perclorico, ecc.

Come reattivo microchimico per via umida esso è pure di una utilità pratica incontestabile, poichè l'amido-naftol-solfonato potassico 1.2.6. cristallizza in grandi e belle lamine madreperlacee, ortorombiche.

Le nostre prove sono state eseguite con soluzioni acquose di cloruro potassico puro, contenenti rispettivamente il 10; 5; 2, 5; 2 e 1 % di questo sale.

Si adoperava 1 cm^3 di ciascuna di tali soluzioni e si aggiungeva una quantità di reattivo variabile, a seconda del grado di concentrazione delle soluzioni; avendo però cura che le quantità di cloruro potassico e di amido-naftol-solfonato sodico fossero sempre nel rapporto di 1 del primo, per 3,5 del secondo.

Allorchè le soluzioni erano diluite si agitava frequentemente il tubo da saggio, onde favorire la formazione del precipitato di amido-naftol-solfonato potassico 1.2.6, il quale si presenta di aspetto bianco, cristallino, molto splendente, poco solubile nell'acqua, completamente insolubile nell'alcool assoluto.

La reazione non si compie molto rapidamente: quando le soluzioni potassiche contengono il 10 o il 5 % di cloruro, pochi momenti dopo si vede comparire il precipitato cristallino caratteristico del potassio; se la quantità del composto potassico è compresa fra il 5 e il 3 %, i cristalli non si vedono nettamente ad occhio nudo che in capo a 10 minuti. I liquidi contenenti il 2, 5; 2 % di cloruro impiegano poco tempo; e finalmente se si mescola 1 c. c. di soluzione potassica all'1 % con 0,6 c. c. di soluzione del reattivo, per quanto si agiti fortemente, il precipitato si forma solo in capo ad alcune ore.

Le soluzioni di cloruro ammonico non precipitano per opera di questo reattivo e non impediscono la precipitazione del potassio, e così i sali di magnesio ($MgCl_2$), in presenza di cloruro ammonico sufficiente ad impedire la precipitazione per opera del carbonato ammonico, non dànno origine per aggiunta di tale reattivo ad alcun precipitato.

Operando, come abbiamo detto poco fa, con 1 c. c. di una so-

luzione che conteneva il 10 % di $MgCl_2$, il 20 % di $ClNH_4$ e il 5 % di KCl, non ha tardato a comparire il precipitato caratteristico del potassio, dopo l'aggiunta dell'amido-naftol-solfonato sodico.

Un gran numero di composti solubili dei metalli pesanti non precipitano col nuovo reattivo, come per es. i sali ferrici e manganosi; altri inveve precipitano, come per es. i sali di nikel e di cobalto, ed il precipitato di alcuni di questi è solubile in un eccesso di precipitante, come quello dei sali ramici (soluzione verde), mentre di altri non è solubile, come quello di bismuto.

Possiamo perciò affermare che l'azione che è esercitata dall'amido-naftol-solfonato sodico 1.2 6. sui sali in generale, forma un oggetto di studio molto importante per la chimica analitica.

Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Madrid.

Sopra l'azione del bromo sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.

Nota di F. CARLO PALAZZO

(*Giunta il 3 maggio 1905*).

Come ho mostrato precedentemente [1], l'etere dimetil-piron-dicarbonico, $C_{13}H_{16}O_6$, riscaldato per alcuni minuti con cloridrato d'idrossilammina (2 mol.) e carbonato sodico (1 mol.), elimina etere acetacetico e fornisce un composto azotato della composizione $C_7H_9O_4N$.

Questa maniera di comportarsi non è certo caratteristica dei composti γ-pironici ed è ben noto anzi che verso di questi composti l'idrossilammina è quasi sempre indifferente o tutt'al più, in casi particolarmente favorevoli, reagisce in maniera analoga all'ammoniaca, conducendo a composti di tipo piridico [2]. Ho voluto perciò riprendere lo studio del cennato etere da nuovi punti di vista riflettenti la sua struttura, giacchè, come non avevo d'altronde

[1] Gazzetta, 34, I, 458 (1904).

[2] Peratoner e Tamburello, Rendiconti della Società chimica di Roma, seduta del 22 marzo 1903.

nascosto in precedenza, la singolarità del suo comportamento con l'idrossilammina avrebbe fatto sorgere qualche dubbio sull'esattezza della costituzione

$$\text{I}\qquad \begin{array}{c} H_3C\,.\,C - O - C\;\;CH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H_5C_2OOC\,.\,C - CO - C\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$$

assegnatagli da Conrad e Guthzeit. Una tale struttura non spiega la reazione in parola con adeguata semplicità, laddove la genesi del composto $C_7H_9O_4N$ s'intenderebbe più agevolmente partendo dalla costituzione dissimetrica

$$\text{II}\qquad \begin{array}{c} H_3C\,.\,C - O\;\;OC\,.\,CH_3 \\ \| \quad | \quad | \\ H_5C_2OOC\,.\,C - C = C\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$$

La questione non viene certo risolta dai due processi con i quali è stato ottenuto l'etere [1]; dalla sola ispezione del composto trichetonico che in entrambi formasi intermediariamente

$$\begin{array}{c} H_3C\,.\,CO \qquad\qquad OC\,.\,CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ H_5C_2OOC\,.\,CH - CO - CH\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$$

è prevedibile infatti la possibilità di due differenti chiusure della catena aperta, secondo che l'oscillazione degli atomi di idrogeno avviene in senso *a)* o in un altro *b)*

$$a)\qquad \begin{array}{c} H_3C\,.\,COH \quad HOC\,.\,CH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H_5C_2OOC\,.\,C - CO - COOC_2H_5 \end{array}$$

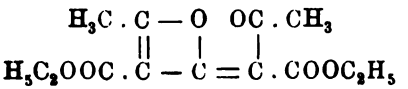
$$b)\qquad \begin{array}{c} H_3C\,.\,COH \qquad OC\,.\,CH_3 \\ \| \qquad\qquad | \\ H_5C_2OOC\,.\,C - COH = C\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$$

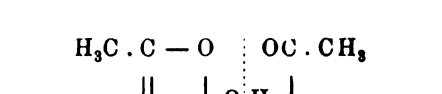
Nè tenendo conto delle trasformazioni dell'etere in composti di struttura nota, come il dimetilpirone (mediante acido solforico), come l'etere lutidondi-carbonico (mediante ammoniaca), si perviene

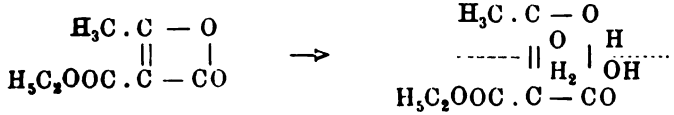
[1] Berichte, *19*, 19 (1886) Gazzetta, *21*, 292 (1891).

l una conclusione del tutto sicura. Senza dubbio tali trasformaoni ricevono una spiegazione più naturale quando ci si fonda ılla struttura I che è ammessa generalmente per l'etere in parola; ıttavia, considerando che le sudette reazioni non sono delle più ›mplici, non dovrebbe sembrare del tutto inverosimile la possiilità di aperture e di trasposizioni in virtù delle quali si perverbbe ai cennati composti anche da una sostanza della struttura II.

E del resto il comportamento stesso dell'etere nella reazione iù importante, cioè nella scissione con idrato baritico, non parla er la struttura simmetrica I più che per l'altra II. In questa scisione che fu studiata quantitativamente da Conrad e Guthzeit [1] ›ltre ad alcool, acetone, anidride carbonica ed acido acetico si produce pure acido malonico; ora la formazione di questo ultimo si può da un canto intendere benissimo con la struttura I e basta supporre che l'etere acetondicarbonico prodottosi in una reazione intermediaria normale, si decomponga con l'idrato baritico nell'identico senso che con la potassa alcoolica, dando cioè acido malonico ed acido acetico [2]; d'altro canto però la presenza di acido malonico fra i prodotti di scissione dell'etere pironico non elimina il sospetto che a quest'ultimo possa spettare la costituzione II; in questa struttura infatti l'acido malonico può dirsi meglio abbozzato:







La questione assume, se si vuole, un carattere generale quando si considera che lo stesso dubbio può estendersi alla costituzione

(1) Berichte, *20*, 152 (1887).
(2) Annalen der Chemie, *261*, 165 (1891).

di tutti i composti γ-pironici ottenuti per sintesi, i quali si dovrebbero per ciò non assimilare del tutto ai composti naturali della serie meconica. È in vista di questo interesse generale che non mi è sembrato superfluo intrattenermi in uno studio ulteriore dell'etere di Conrad e Guthzeit. Per fortuna ho trovato nel comportamento di questo col bromo un buon criterio per decidere fra le due costituzioni.

Nell'azione del bromo si presentava di capitale interesse per la struttura da attribuire all'etere ricercare se si formasse oppur no un *dibromoderivato di addizione*. È noto che nessuno dei composti γ-pironici è capace di fornire col bromo dei prodotti di addizione; la formazione di un tale composto avrebbe escluso dunque la natura pironica dell'etere, mentre sarebbe stata nel migliore accordo con la formula asimmetrica II. E dato pure che i legami di un nucleo prettamente pironico potessero assorbire bromo, si sarebbe certamente avuta una differenza nel comportamento di composti con costituzione tanto diversa; giacchè è ovvio che due doppi legami della stessa natura e della stessa disposizione, devono col bromo comportarsi in ugual maniera, mentre in una disposizione, come quella della formula II si deve attendere da essi un comportamento diverso e ritener sempre possibile la formazione di un dibromoderivato di addizione: sia che i doppi legami si comportino proprio come nel caso tipico di un sistema coniugato, sia che costituendo un cosiffatto sistema reagiscono invece l'uno indipendentemente dall'altro come in vari casi è stato anche osservato da Thiele [1].

In realtà dall'etere di Conrad e Guthzeit prendono origine nella reazione col bromo varii composti: due prodotti solidi, rispettivamente a 2 ed a 4 atomi di bromo, ed un prodotto oleoso, densissimo, allo studio del quale dovetti rinunziare giacchè non mi fu possibile in nessun modo di ottenerlo in uno stato di purezza anche mediocre [2]. Un tale olio però è con tutta probabilità solo

[1] Annalen der Chemie, *306*, 105 (1899).

[2] Nelle condizioni di esperienza sottodescritte esso viene ottenuto in forma di olio rosso-bruno, vischioso, che contiene disciolto del bromo. L'eccesso di bromo non si può, per la viscosità dell'olio, eliminare col solfuro di carbonio, e solo dibattendo con una soluzione diluita di iposolfito sodico l'olio disciolto in etere acetico si riesce ad avere una soluzione quasi incolora; senonchè distillando la massima parte del solvente si ot-

un prodotto di scomposizione, come lo indicherebbe p. es. il fatto che esso si colora intensamente in rosso col cloruro ferrico; e ad ogni modo, anche rappresentando un prodotto iperbromurato dell'etere, non sarebbe stato, dopo quanto si è detto, di alcun interesse per la costituzione di quest' ultimo.

Quanto ai bromoderivati solidi dico subito che nessuno di essi rappresenta un prodotto di addizione; entrambi contengono invece il bromo simmetricamente sostituito nei metili:

$$\begin{array}{c} BrH_2C.C-O-C.CH_2Br \\ \| \qquad\quad \| \\ H_5C_2OOC.C-CO-C.COOC_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} Br_2HC.C-O-C.CHBr_2 \\ \| \qquad\quad \| \\ H_5C_2OOC.C-CO-C.COOC_2H_5; \end{array}$$

a questo risultato non potei però pervenire subito, giudicando solo dall'andamento della reazione.

Nelle condizioni della mia esperienza, operandosi cioè in soluzione diluita in solfuro di carbonio, l'azione del bromo non si manifesta sin da principio con eliminazione abbondante di acido bromidrico, perchè l'idracido resta in massima parte trattenuto dal solvente; ed anzi, limitando la quantità dell'alogeno può aversi quasi esclusivamente il dibromoderivato senza che si riesca a verificare un sensibile e adeguato svolgimento di idracido. In ogni caso poi la comparsa posteriore di acido bromidrico, a reazione inoltrata, si sarebbe potuto attribuire unicamente al formarsi del tetrabromoderivato: infatti questo prodotto doveva essere almeno per metà di sostituzione potendosi ottenere dal dibromocomposto per ulteriore azione dell'alogeno e con evidente svolgimento di acido bromidrico.

Il superiore risultato non fu tratto nemmeno dalle analisi o dal comportamento chimico dei bromoderivati, criterii a cui nel caso presente non si sarebbe potuto accordare un valore assoluto; ad esso giunsi invece con un'opportuna sintesi; facendo agire cioè il fosgene sul sale ramico dell'etere γ-monobromoacetacetico ottenni

tiene un residuo giallognolo che riscaldato anche alla pressione di 15 mm. si decompone subito con tumultuaria eliminazione di carbone e di acido bromidrico.

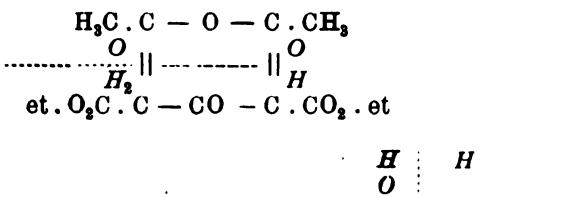
Lo stesso olio rosso-bruno, sommamente vischioso, si ottiene, con svolgimento di calore, esponendo ai vapori di bromo l'etere pironico, ma non prestandosi a niun trattamento fa volentieri rinunziare ad ogni tentativo di studio.

lo stesso superiore prodotto bibromurato che avevo ottenuto direttamente dall'etere di Conrad e Guthzeit e bromo.

Esclusa così per l'etere dimetil-piron-dicarbonico l'attitudine a fornire un dibromoderivato di addizione, devesi anche rinunziare del tutto alla supposizione che esso possa essere costituito secondo II, giacchè, come sopra fu discusso, un composto di tale struttura dovrebbe comportarsi differentemente col bromo e per lo meno addizionarne 2 atomi.

L'impossibilità di avere dal cennato etere dei prodotti di addizione non è d'altronde una difficoltà per la formula I. anzi si può senz'altro considerarla come una conferma; l'etere si comporta in ciò come tutti quanti i composti derivati dal nucleo γ pironico il quale malgrado contenga dei doppii legami, reagisce col bromo dando solamente prodotti di sostituzione.

Analogo del pari a quello di tutti quanti i composti γ-pironici, epperò normale, deve ritenersi il comportamento dell'etere nella scissione con idrato baritico, potendosi, come accennai, giustificare la presenza di acido malonico con la supposizione che l'etere acetondicarbonico formato in via intermediaria subisca per l'influenza dell'idrato baritico una decomposizione che — come può desumersi dai dati analitici di Conrad e Guthzeit — vada parzialmente in senso identico a quello che si verifica sotto l'azione della potassa alcoolica [1]:



Per ciò che riguarda infine il comportamento dell'etere con l'idrossilammina, non potrei tuttora asserire alcunchè di preciso; però, se, come risulta da esperienze in corso l'idrossilammina in soluzione *non alcalina*, può produrre lo stesso composto azotato $C_7H_9O_4N$ che si ottiene in presenza di carbonato o di acetato so-

[1] Annalen der Chemie, *261*, 165 (1891).

dico, la scissione dell'etere pironico dovrà attribuirsi ad una idro lisi provocata dall'azione della sola idrossilammina e l'andamento di essa potrà chiarirsi partendo dalla struttura che per via sperimentale è stata assegnata al prodotto della reazione.

Mi propongo intanto di confermare con altre esperienze, anche sintetiche, tale struttura che potrebbe forse lasciare ancora adito a qualche dubbio.

Preparazione dei bromoderivati.

Il seguente procedimento si è mostrato in diverse esperienze il più soddisfacente.

Gr. 10 di etere vengono in parte disciolti, in parte sospesi in cmc. 270 di solfuro di carbonio e sul liquido si fanno gocciolare molto lentamente gr. 12 di bromo (= 4 atomi per ciascuna molecola di etere) anch'esso disciolto in solfuro di carbonio (10 %). L'assorbimento è dapprima istantaneo, ma ben tosto la reazione assume un andamento diverso e caratteristico; il liquido si mantiene limpido e si va colorando in giallo mentre alla sua superficie, ma in seno ad esso, si formano delle nubecole che si radunano subito al fondo in gocciole oleose, rosso-brune. Alla diluizione a cui si opera i fumi di acido bromidrico compaiono alla metà circa dell'operazione, però verso la fine di questa il liquido, che nel frattempo si è andato sempre più colorando in rosso e saturato di idracido, fuma fortemente.

Bibromoderivato $C_{13}H_{14}O_6Br_2$

Separato il solfuro di carbonio dall'olio rosso-bruno del fondo, in massima parte per decantazione, per il resto in imbuto a rubinetto, la massa oleosa viene rapidamente emulsionata con etere e mantenuta per qualche giorno sotto molto etere, agitandosi di tanto in tanto.

In queste condizioni si separa, talvolta solo dopo qualche ora, un aggregato di grossi e duri cristalli tabulari, i quali, spremuti bene fra carta, lavati con etere e cristallizzati due volte dall'alcool, divengono puri per analisi. Il rendimento in prodotto lavato con etere ammonta solo al 34 % circa del teorico, però il prodotto può ritenersi abbastanza puro ed infatti cristallizzandolo

dall'alcool anche più di una volta non si ha una notevole perdita.

All'analisi:

	Sostanza	CO_2	H_2O	AgBr
I	Gr. 0,3432	0,4624	0,1085	—
II	» 0,3949	—	—	0,3496

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per il prodotto di Addizione $C_{13}H_{16}O_6Br_2$	Sostituzione $C_{13}H_{14}O_6Br_2$
C	37,65	37,38	37,55
H	3,51	3,73	3,28
Br	36,74	36,44	36,61

Il bromoderivato puro si presenta in magnifiche tavole rettangolari, incolori, che fondono con precisione a 126°. È quasi affatto insolubile in acqua, poco solubile in etere, in benzina del petrolio (60-75°), solubile nell'acido acetico anche diluito, nell'alcool ed ancora meglio in acetone, etere acetico, benzolo, cloroformio.

La soluzione alcoolica del dibromoderivato assume con gli alcali una colorazione rosso-bruna intensa e con ammoniaca una colorazione rossa molto viva, mentre con acqua di barite dà un precipitato rosso-bruno; con soluzione di permanganato produce subito un abbondante deposito di fiocchi neri di biossido di manganese.

Tetrabromoderivato $C_{13}H_{12}O_6Br_4$

Dal solfuro di carbonio separato come sopra fu detto dall'olio rosso-bruno, si ottiene dopo evaporazione spontanea una massa cristallina bianca a cui aderisce un'po' di olio giallo, che viene facilmente eliminato spremendo fra carta il prodotto grezzo e lavandolo indi con etere. Cristallizzando il prodotto così trattato dall'acido acetico diluito o dal solfuro di carbonio si ottengono magnifici cristalli ottaedrici che fondono con precisione a 142°. Il rendimento in prodotto grezzo lavato con etere ammonta al 25 % circa del teorico, in tale stato però il prodotto contiene forse una quantità non insignificante di dibromoderivato; infatti cristallizzandolo

dall'acido acetico diluito in cui quest'ultimo è molto più solubile, si ha una notevole perdita: da gr. 18 per es. ricavaronsi solo grammi 11,75; da gr. 11,62 gr. 7,15.

All'analisi:

	Sostanza	CO_2	H_2O	AgBr
I	Gr. 0,4561	0,4495	0,0893	—
II	» 0,2732	—	—	0,3503

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per il prodotto di Sostituzione completa $C_{12}H_{12}O_6Br_4$	Sostituzione parziale $C_{12}H_{14}O_6Br_4$	Addizione completa $C_{12}H_{16}O_6Br_4$
C	26,87	26,71	26,62	26,53
H	2,17	2,05	2,39	2,72
Br	54,54	54,79	54,60	54,42

Il tetrabromoderivato è insolubile in acqua, in benzina del petrolio (60-75°), discretamente solubile nell'alcool, nell'acido acetico, molto solubile in acetone, benzolo, cloroformio.

La soluzione alcoolica assume con gli alcali un'intensa colorazione gialla e riduce subito il permanganato. Una soluzione molto concentrata in acetone con l'aggiunta di qualche goccia di ammoniaca diviene fluorescente, rossa per trasparenza, verde per iflessione.

Scissione dei bromoderivati con gli alcali.

Entrambi i bromoderivati descritti quando vengono bolliti con soluzioni acquose di idrati alcalini dànno acido bromidrico, anidride carbonica, acetone, alcool. Non mi riuscì in modo alcuno di rintracciare prodotti ossidrilati che senza dubbio doveansi essere formati giacchè il bromo si elimina tosto sotto forma di bromuro alcalino; nondimeno le sostanze rintracciate potrebbero dare di già degli indizi sulla costituzione dei bromoderivati. La presenza di acetone, di alcool e di anidride carbonica indica la formazione intermediaria di etere acetacetico o di etere acetondi-

carbonico; molto probabilmente dunque non si trovava bromo nei posti β e β'.

Per l'identificazione dei tre prodotti ora cennati procedetti nel seguente modo. Dopo aver mantenuto per qualche ora le sostanze in viva ebollizione con potassa caustica al 10 % o con acqua di barite satura, i liquidi alcalini vennero distillati; nelle porzioni raccolte per le prime diedero allora risultato positivo le note reazioni di Lieben, Gunning, Legal e Rimini per l'acetone e per l'alcool [1].

L'anidride carbonica fu per comodità ricercata solo nei precipitati che si ottennero eseguendo le scissioni con acqua di barite; tali precipitati, accanto ad uno xanto-composto complesso contengono del carbonato di bario che si può facilmente svelare con acido acetico diluito e freddo. La formazione di anidride carbonica si può del resto dimostrare direttamente eseguendo le scissioni con la sola acqua, in tubi chiusi riscaldati a 120° o a 140° (a seconda della sostanza); nell'aprire i tubi già freddi si osserva allora una discreta pressione per anidride carbonica.

Riduzione dei bromoderivati.

L'eliminazione dell'alogeno si verifica molto facilmente in entrambi i bromoderivati, per es. già riscaldando le soluzioni alcooliche con polvere di zinco o zinco granulato; in tal caso si forma però un ambiente alcalino nel quale l'etere pironico che dovrebbe ottenersi viene alterato.

Pressochè quantitativo è invece l'andamento della riduzione in ambiente acido, per es. riscaldando le soluzioni acetiche con un eccesso di zinco granulato in modo da avere un vivo svolgimento gassoso. Distillando allora a pressione ridotta l'acido acetico ed estraendo il residuo con benzina del petrolio (60-75°), cristallizza in entrambi i casi l'etere dimetil-piron-dicarbonico quasi puro, con punto di fusione a 80-85° [2]. Per caratterizzare meglio quest'ultimo, invece che ricorrere ad una separazione completa dai bromoderivati, sempre penosa, ho trattato il miscuglio fusibile a 80-85°, sciolto in poco alcool, con ammoniaca concentrata, eliminato l'al-

[1] Zeitschrift f. anal. Ch. *24*, 147, Breslader, ärztl. Zeitschrift, 1883, n. 3 e 4; Annali di Farmacoterapia e Chimica 1898, 249-51.

[2] Punto di fusione dell'etere dimetilpirondicarbonico 80°.

così per parziale svaporamento del liquido e separato i cristalli che si depositano allora. Questi cristalli contengono azoto e non più bromo, fondono a 221° come l'etere lutidondicarbonico (1) e provengono senza dubbio dall'etere di Conrad e Guthzeit; i bromoderivati infatti non reagiscono con l'ammoniaca in questo senso, ma si alterano profondamente fornendo residui bruni, resinosi.

Sintesi dei bromoderivati.

Per eliminare qualunque dubbio sulla natura di prodotti di sostituzione attribuita ai bromoderivati sopratutto in base al loro comportamento con gli alcali, ho preparato il dibromocomposto per sintesi: facendo agire il fosgene sul sale ramico dell'etere γ-monobromoacetacetico $CH_2Br.CO.CH_2.COOC_2H_5$.

Gr. 40 del sale ramico (2) secco, in massima parte sospesi in cmc. 200 di benzolo anidro, vennero addizionati in unica volta di un leggero eccesso di fosgene in soluzione benzolica (14 %). Il liquido si agitò per qualche ora finchè il sale fu passato tutto quanto in soluzione, indi si lasciò in riposo per una notte e l'indomani venne filtrato dal cloruro ramico e lavato varie volte con poca acqua tiepida.

La soluzione benzolica, di colorito giallo pallido, fu abbandonata all'evaporazione spontanea e si ottenne così una massa cristallina, fortemente impregnata da un olio giallo di odore pungente. Eliminata la massima parte di questo spremendo fra carta in varie riprese tutta quanta la massa, il prodotto quasi puro venne lavato con poco etere e cristallizzato una sola volta dall'alcool (3). Si ottennero dei cristalli rettangolari fusibili a 126° e affatto identici a quelli del dibromoderivato sopradescritto.

All'analisi:

Sostanza	Bromuro di argento	= Bromo
Gr. 0,2990	0,2660	0,1131

(1) Berichte *20*, 152 (1887).

(2) L'etere γ-monobromoacetacetico fu preparato secondo le precise indicazioni di Epprecht (Annalen der Chemie, *278*, 77) e da esso venne ottenuto il sale ramico addizionando la soluzione alcoolica di un eccesso di acetato di rame in soluzione acquosa e di ammoniaca diluita fin quasi a neutralità.

(3) Rendimento in prodotto spremuto al torchio, quasi puro, 14 % della teoria.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{14}O_6Br_2$
Br	37,82	37,55

Dalla struttura così stabilita del dibromo-composto segue, come già dissi, la costituzione dell'altro prodotto bromurato. Sospendendo difatti il composto fusibile a 126° in poco solfuro di carbonio ed aggiungendo un leggiero eccesso di bromo, si svolgono tosto abbondanti fumi di acido bromidrico e dopo evaporazione del solvente si ricava soltanto il composto bromurato fusibile a 142°.

Palermo, Istituto chimico della R. Università, novembre 1904.

Sul dimetil-diacetil-pirone e sulla costituzione dei composti γ-pironici sintetici.

Nota di F. CARLO PALAZZO e P. ONORATO.

(*Giunta il 3 maggio 1905*).

La recente pubblicazione di J. N. Collie sopra l'azione del cloruro di acetile sul diacetil-acetonato sodico (1), ci obbliga a comunicare più minutamente di quanto non sarebbe stata nostra intenzione, quello che noi abbiamo fatto sul dimetil-diacetil-γ-pirone, nello stesso intento di chiarire la costituzione dei composti pironici sintetici, ma ponendoci da un punto di vista differente.

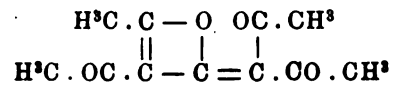
Il singolare comportamento dell'etere dimetil-piron-dicarbonico con l'idrossilammina (2 molecole di cloridrato neutralizzate con carbonato sodico) precedentemente aveva destato in uno di noi il sospetto che ad esso etere, ottenuto sinteticamente secondo due vie diverse, potesse spettare una struttura dissimetrica (2).

La questione fu risolta però in maniera definitiva dal comportamento della sostanza col bromo (3), essendo risultato dallo studio

(1) Journ. chem. Soc., *85*, 971-80 (31 luglio 1904).
(2) Gazzetta, *34*, I, 458 (1904).
(3) Vedi la Nota precedente « Sopra l'azione del bromo sull'etere dimetil-piron-dicarbonico ».

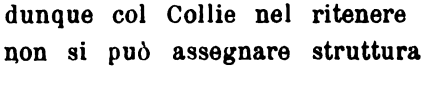
di esso che l'etere in parola non può essere costituito differentemente dai composti pironici naturali; e difatti, tranne che nella reazione con l'idrossilammina, in null'altro esso diversifica da questi ultimi.

Volendo trovare una conferma dell'esattezza di tale risoluzione nel comportamento di altri pironcomposti sintetici, abbiamo fatto alcune esperienze sopra un prodotto assai poco studiato, il dimetil-diacetil-γ-pirone di Thomas e Lefèvre [1] e da questa ricerca è risultato che il composto in parola $C_{11}H_{12}O_4$, non può possedere una struttura asimmetrica



a cui per un momento, avuto riguardo alle sue sintesi, sarebbe anche stato lecito pensare.

Conveniamo dunque col Collie nel ritenere che al dimetil-diacetil-γ-pirone non si può assegnare struttura diversa dalla seguente



Ma per ciò che riguarda la costituzione di altri composti pironici non possiamo esser d'accordo con questo autore; dalla nostra stessa ricerca risulta che non sarebbe giustificato stabilire, come implicitamente fa il Collie, due categorie tanto diverse di composti pironici; non sappiamo per ciò rinunziare a una discussione sopra tale argomento, insistendo anche sopra alcune osservazioni anteriori alla nostra ricerca delle quali non ci pare che l'autore cennato abbia tenuto un giusto conto nello sviluppo delle sue considerazioni teoretiche.

Preparazione del dimetil-diacetil-pirone.

Nella preparazione del composto pironico $C_{11}H_{12}O_4$, dal sale ramico dell'acetilacetone e dal fosgene, siamo stati indotti, nell'in-

[1] Bull. Soc. chim., *50*, 193 (1888).

tento di raggiungere un rendimento meno esiguo, a seguire delle modalità alquanto diverse da quelle indicate da Thomas e Lefévre [1]. Questi autori seguendo la cennata reazione in tubi chiusi riscaldati a 60°-70° e depurando in maniera poco semplice il prodotto grezzo ricavato da essa, ottennero un composto fusibile a 120°-121° che *approssimativamente* corrispondeva alla formula $C_{11}H_{12}O_4$; il rendimento era però in ogni caso meschino, tanto che essi non riuscirono ad avere un prodotto del tutto puro.

Un composto pironico corrispondente di fatto alla formula $C_{11}H_{12}O_4$ fu ottenuto nel 1895 da Vaillant per azione del fosgene sul ditioacetilacetone [2], ma questa via non è certo più piana della precedente ottenendosene pure quantità molto piccole di prodotto e per giunta sempre frammiste ad un olio bruno.

Poichè nella letteratura di questa reazione non si trova alcun altro dettaglio noi daremo una descrizione minuta del nostro modo di operare, il quale non dà neppure un rendimento soddisfacente, ma permette in ogni caso di avere con poca fatica la sostanza allo stato di perfetta purezza.

Gr. 15 di acetilacetonato ramico, perfettamente secco a 100°, venivano sospesi, e solo in minima parte disciolti, in cmc. 140 di benzolo anidro ed al miscuglio si aggiungeva in unica volta la quantità calcolata di fosgene, 60 cmc. all'incirca di una soluzione benzolica al 10 %. Dopo un contatto di 48 ore, durante il qual tempo si aveva cura di agitare il liquido ripetute volte, la massa bruna della reazione veniva filtrata alla pompa dal cloruro ramico ed il filtrato giallo-pallido, aggiunto del benzolo di lavaggio del cloruro ramico, si lasciava evaporare spontaneamente; si otteneva così una massa cristallina, soffice, impregnata da un olio che la colorava in giallo più o meno carico.

Spremendo fortemente fra carta e ripetute volte il residuo dell'evaporazione, si otteneva una sostanza quasi bianca, col rendimento medio approssimativo del 5,5 %.

Il rendimento qui dato si riferisce ad un numero abbastanza esteso di preparazioni, non solamente da 15, ma anche da 5, da 10, da 20 e da 25 gr. di sale ramico, giacchè dovemmo osservare che

(1) Loc. cit.
(2) Bull. Soc. chim., *13*, 1094, (1895).

esso, pur mantenendosi sempre molto basso, oscilla, anche in preparazioni condotte apparentemente nello stesso modo, dal 3,8 al 10,0 %.

La causa di ciò non si potrebbe indicare con precisione. Intanto, per ciò che riguarda la purezza dei materiali di partenza, può asserirsi che essa non influenza notevolmente il rendimento; infatti, adoperando sale di rame cristallizzato [1] e fosgene varie volte distillato, si raggiunge, e del resto non sempre, un rendimento di poco più elevato (10 %). Il rendimento non viene migliorato nemmeno da un'azione protratta del fosgene o da un eccesso di questo; possiamo citare il caso di una preparazione da 98 grammi di sale ramico e da un eccesso di fosgene, nella quale, nonostante si mantenessero i materiali in continua agitazione per la durata di sei giorni, non si ricavò dapprima altro che olio; un olio che per lungo soggiorno nel vuoto su acido solforico non accennava a cristallizzare, e da cui in definitiva potemmo ottenere un grammo appena di prodotto grezzo.

Nelle condizioni cennate pare che il fosgene agisca clorurando, vale a dire nel senso osservato da Bucka e Leukart per il sale sodico dell'etere acetacetico, [2] e limitatamente osservato anche da Conrad e Guthzeit per il sale ramico dello stesso etere [3]. Una clorurazione deve egualmente avvenire anche impiegando la quantità calcolata di fosgene e lasciandola a contatto col sale ramico soltanto 2-3 giorni; anche in tal caso infatti nell'olio che impregna il prodotto grezzo della reazione è contenuto del cloro, ed è avvertibile l'odore pungente caratteristico di tali composti alogenati. Ma non tutto l'olio può ritenersi che sia cloroacetilacetone. Infatti, estraendolo con alcool dalla carta fra cui è stato spremuto il prodotto grezzo della reazione ed eliminando completamente l'alcool a bagnomaria, si ottiene un liquido oleoso, rossobruno, il quale contiene solo delle traccie di cloro. Quest'olio poi, mantenuto ancora per qualche tempo a bagnomaria, dà, per raffreddamento, una

(1) Sia trattando una soluzione diluita di cloruro ramico con una soluzione bollente di acetilacetone (Combes, Comptes rendus, *105*, 870 [1887]), sia precipitando con alcool una soluzione concentrata in cloroformio; (Claisen, Annalen der Chemie, *277*, 170, [1893]).

(2) Berichte, 18, 2092, (1885).

(3) Berichte, *19*, 19, (1886).

massa solida brunastra la quale è costituita in prevalenza da resine e solo in minima parte da cloroacetilacetone e dal prodotto stesso della reazione $C_{11}C_{12}O_4$.

Supponendo dunque che tutto il sale di rame partecipi alla reazione, il rendimento scarso nella sintesi in parola sarebbe da attribuirsi in massima parte alla formazione di resine e solo in via secondaria alla clorurazione.

A queste cause che scemano di molto il rendimento si deve aggiungere infine la circostanza che una parte non insignificante del sale di rame, il 50 % circa, rimane nella reazione del tutto inalterato [1]. Evidentemente non si può ovviare a ciò impiegando un eccesso di fosgene, giacchè si andrebbe incontro come abbiamo detto, ad altri più gravi inconvenienti.

Da quanto si è detto appare dunque che il sale ramico dell'acetilacetone non ha grande attitudine a reagire col fosgene e da questo punto di vista lo si potrebbe porre fra il sale ramico dell'etere acetacetico, che reagisce con sviluppo di calore e con un rendimento del 40 %, ed il sale ramico dell'etere benzoilacetico, che è molto pigro e reagisce con un rendimento irrisorio. Senza dubbio questa attitudine dipende dall'influenza più o meno favorevole spiegata dai radicali che sono presenti nelle molecole di tali composti chetonici e tutto fa prevedere che la stessa reazione non deve avverarsi, o solo con difficoltà estrema, fra il fosgene ed il sale di rame del benzoilacetone. Esperienze apposite confermano ciò pienamente, rimanendo infatti quest'ultimo sale del tutto indifferente verso il fosgene.

Quanto al prodotto grezzo ottenuto nella nostra, sopradescritta preparazione, esso si depura cristallizzandosi dalla ligroina, dall'etere o, ancora meglio, dall'alcool; così si otteneva in ogni caso puro per analisi. In tale stato è una sostanza perfettamente bianca, formata da aghi lunghi e lucenti, che fondono con precisione a 124-125°.

Si scioglie ben poco nell'acqua, meglio nella ligroina, nell'etere, nel solfuro di carbonio, nell'alcool, solventi che si prestano molto

[1] Se la parte rimasta indisciolta nel benzolo si tratta, dopo completa eliminazione del fosgene, con acqua fredda, si ottiene una soluzione verde di cloruro ramico, mentre rimane indietro un residuo, di colore azzurro, che è appunto sale di rame inalterato.

ene alla sua depurazione; ancora meglio si scioglie poi in acido cetico, benzolo, toluolo, acetone, cloroformio. Riscaldata a lungo nel uoto, alla temperatura dei vapori di xilolo, sublima inalterata.

Analisi:

Gr. 0,2284 di sostanza diedero gr. 0,5335 di anidride carbonica gr. 0,1217 di acqua.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_4$
C	63,70	63,46
H	5,91	5,76

issione completa del dimetil-diacetil-pirone con idrato di bario.

La prima esperienza che abbiamo eseguito sul dimetil-diacetil-rone riguarda il comportamento di questo con gli alcali. Ci parve gico esordire da essa dappoichè nella supposizione che il com-sto possedesse la struttura I

$$\text{I}\qquad \begin{array}{c} H^3C\,.\,C - O - C\,.\,CH^3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H^3C\,.\,OC\,.\,C - CO - C\,.\,CO\,.\,CH^3 \end{array}$$

sarebbero formati nella reazione con gli alcali acido acetico e iacetilacetone,

$$\begin{array}{c} H^3C\,.\,C\,.\,OH \quad HO\,.\,C\,.\,CH^3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H^3C\,.\,OC\,.\,C\,. - CO - C\,.\,CO\,.\,CH^3 \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} H^3C\,.\,C.OH \quad HO.C\,.\,CH^3 \\ \| \overset{O}{\underset{H_2}{\text{----------}}} \overset{O}{\underset{H_2}{}} \| \\ H^3C\,.\,OC\,.\,C - CO - C\,.\,CO \quad CH^3 \end{array}$$

ientre da un composto costituito differentemente, cioè secondo II

$$\text{II}\qquad \begin{array}{c} H^3C\,.\,C - O \quad OC\,.\,CH^3 \\ \| \quad | \quad | \\ H^3C\,.\,OC\,.\,C - C = C\,.\,CO\,.\,CH^3 \end{array}$$

tre all'acido acetico avrebbero anche preso origine, acetil-acetone l acido acetacetico, secondo altri schemi come per es.:

$$\begin{array}{c} H^3C.C-O \quad OC.CH^3 \\ \| \quad | \; O \,|\, H_2 \; | \\ H^3C.OC.C-C = C.CO.CH^3 \end{array}$$

II

$$\begin{array}{c} H^3C.OC.C-O \\ \| \quad | \\ H^3C.C-CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H^3C.C-O \\ \| \; \frac{O}{H_2} \,|\, \frac{H}{OH} \\ H^3C.OC.C-CO \end{array}$$

L'esperienza fu così condotta:

Gr. 0,5 della sostanza pura per analisi furono sottoposti all'
zione di cmc. 60 di acqua di barite al 5 % bollente. La soluzione s
parò tosto un precipitato di colore giallo carico, con l'ebollizio
però questo andò rapidamente scomparendo mentre veniva sost
tuito da un precipitato bianco, polveroso. Il liquido che dopo
minuti circa si era ridotto quasi affatto incoloro, venne distilla
per una metà: la rimanente porzione, filtrata rapidamente dal pr
cipitato e spogliata con anidride carbonica dall'eccesso di idra
di bario, venne svaporata a secchezza su bagnomaria.

I saggi eseguiti sul distillato, sul residuo secco di svapor
mento e sul precipitato bianco separato mostrarono che la sostan
aveva subito una completa decomposizione in acetone, acido ac
tico ed anidride carbonica.

L'acetone fu riconosciuto nel distillato alle reazioni di Liebe
Gunning, Legal, Baeyer e Drewson. L'acido acetico, sotto forma
acetato baritico, fu identificato nel residuo di svaporamento con
reazioni più caratteristiche. Finalmente il precipitato bianco ad
semplice saggio qualitativo con acido acetico diluito e freddo
sultò costituito da solo carbonato.

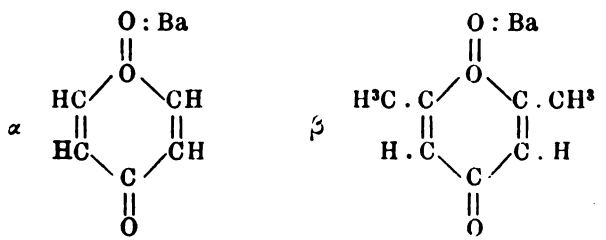
Ora, se per la struttura da attribuire al composto in esame
dovesse giudicare solo dai cennati prodotti idrolitici, la questio
rimarrebbe certo indecisa, giacchè gli stessi prodotti *ultimi*
scissione, acido acetico, acetone, anidride carbonica, potrebbero p
venire tanto da un composto della struttura I quanto da un co
posto della struttura II.

Ma come già è noto dal citato lavoro di Collie e come n
avevamo pure riconosciuto, la sostanza bollita con idrato di ba
dà sulle prime un precipitato giallo che è costituito dal sale b

ritico del diacetil-acetone [1]; da ciò risulta dunque, secondo gli schemi dianzi riportati, che il composto $C_{11}H_{12}O_4$ possiede veramente la struttura simmetrica I, potendo la sua scissione mediante alcali interpretarsi come quella di tutti gli altri composti pironici consistente nella soluzione dei doppi legami preceduta dall'idratazione del nucleo.

Noi richiamiamo qui questa maniera generale di concepire la scissione — che del resto è da tanto tempo adottata — perchè ci sembra che accettando le vedute del Collie sulla struttura del γ-pirone e suoi derivati, la scissione del dimetil-diacetil-pirone potrebbe ricevere una spiegazione diversa, non conforme al vero.

Nel lavoro più volte citato il Collie dà per il sale baritico del pirone la struttura α; conseguentemente per il sale baritico del dimetilpirone si avrà l'altra β

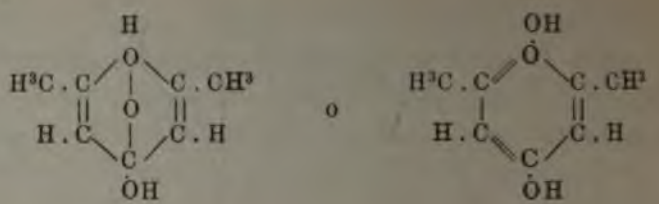


Ora, data questa struttura e data la formazione di questo sale nella scissione dell'etere di Thomas e Lefévre

$$\begin{array}{c} H^3C.C - O - C.CH^3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H^3C.OC.C - CO - C.CO.CH^3 \end{array}$$

si potrebbe dedurre che l'azione dell'idrato baritico sul dimetil-diacetil pirone consiste senz'altro in una speciosa saponificazione degli acetili. Il Collie non afferma esplicitamente se nella scissione in parola si pervenga appunto in questo modo al sale baritico del dimetilpirone, però, data la sua maniera di considerare il diacetil-acetone come

[1] Il saggio che noi avevamo fatto per riconoscere questo è quello stesso indicato dal Collie e la sua semplicità non può lasciare alcun dubbio sul riguardo.

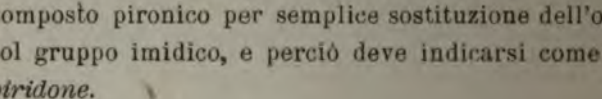


si sarebbe indotti, alla stregua delle sue stesse idee, a ritene poco probabile una preventiva apertura del nucleo. Ad ogni mo questa conseguenza non è affatto accettabile: se, per es. analog mente, la scissione dell'etere dimetilpirondicarbonico, la qua com'è ovvio, va nello stesso senso, dovesse consistere in una s ponificazione dei carbossietili, dovrebbe formarsi pure in essa sale giallo baritico del diacetil-acetone, ciò che non è, né d'alt parte si saprebbe più intendere la presenza di acido malonico f i prodotti della scissione alcalina dell'etere [1].

Azione dell'ammoniaca.

Anche rispetto all'ammoniaca il composto $C_{11}H_{12}O_4$ ha un com portamento che è del tutto normale per gli altri composti pironic

Se una soluzione alcoolica della sostanza (gr. 2) si mantien a ricadere con un eccesso di ammoniaca concentrata (50 cmc.) si svapora indi a bagnomaria il liquido che odora appena di am moniaca, si ottiene con un rendimento abbastanza vicino al teoric (80 %) [2] una sostanza azotata $C_{11}H_{13}O_3N$ la quale proviene da composto pironico per semplice sostituzione dell'ossigeno del pont col gruppo imidico, e perciò deve indicarsi come *dimetil-diacetil piridone.*



Cristallizzata dall'etere acetico si presenta in aghi bianchi e lucenti che fondono con precisione a 232° [3] e sono poco solu bili in acqua, molto solubili nei solventi organici.

(1) Berichte, *20*, 152 (1887).

(2) Si consideri che per la reazione si adoperò prodotto pironico grezzo.

(3) Thomas e Lelèvre (l. c.) in un'esperienza simile ottennero un prodotto che no fondeva ancora a 250°, ma tale prodotto non fu da loro analizzato.

Analisi:

Gr. 0,2569 di sostanza fornirono cmc. 15,2 di azoto a 762 mm. ed a 20°.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_5N$
Azoto	6,78	6,76

Finalmente la struttura simmetrica del composto $C_{11}H_{12}O_4$ riceve un'ulteriore conferma dal comportamento di esso col bromo e con l'idrossilammina.

Azione del bromo.

La sostanza $C_{11}H_{12}O_4$ disciolta in alcool assoluto o in acetone puro scolora *subito* il permangato, senza dubbio per la presenza dei doppii legami; l'assorbimento del bromo però non si può riferire ugualmente a questi ultimi giacchè esso ha luogo con palese eliminazione di acido bromidrico. Per la scarsezza del materiale di partenza i prodotti di reazione non furono isolati, però analogamente a quanto uno di noi ha dimostrato per l'etere dimetilpirondicarbonico [1] si può ritenere che anche in questo caso si tratta solamente di prodotti di sostituzione.

Azione dell'idrossilammina.

Nel comportamento con l'idrossilammina poi il dimetil-diacetilpirone diversifica dall'etere dimetil-piron-dicarbonico di Conrad e Guthzeit e mostra in grado ancora più spiccato la sua parentela con i capostipiti del gruppo, il dimetilpirone ed il pirone medesimo. Siccome abbiamo precedentemente accennato, l'etere di Conrad e Guthzeit si comporta con l'idrossilammina in maniera ben singolare: ha luogo eliminazione di etere acetacetico e formazione del composto

$$\begin{array}{c} H_3C\,.\,C - O \\ \quad\quad\;\; \| \quad\;\; | \\ H_5C_2OOC\,.\,C - C = NOH \end{array}$$

[1] Vedi la Nota precedente «Sopra l'azione del bromo sull'etere dimetil-piron-dicarbonico».

tanto che sulle prime uno di noi fu condotto alla supposizione che all'etere di partenza potesse competere una costituzione asimmetrica diversa da quella generalmente ammessa.

Ora, mentre un tale composto azotato, a soli 7 atomi di carbonio, si colora in rossobruno intenso col cloruro ferrico ed ha proprietà nettamente acide, il prodotto ricavato nella reazione fra l'idrossilammina ed il dimetil-diacetil-pirone non mostra affatto tali proprietà e rappresenta solo l'anidride di una diossima della composizione $C_{11}H_{12}O_2$ (N_2O).

La preparazione di quest'ultimo composto è molto semplice; basta riscaldare a bagnomaria bollente per una mezz'ora appena il composto pironico (1 molecola) con una soluzione acquosa concentrata d'idrossilammina (2 molecole del cloridrato, aggiunte della quantità strettamente necessaria di carbonato sodico) perchè si ottenga il prodotto di reazione sotto forma di olio leggermente colorato in giallo che galleggia sul liquido. Trattando con acqua la soluzione del prodotto grezzo, già solidificatosi, in poco acetone, si ottiene un prodotto quasi puro, il quale, cristallizzato dall'etere di petrolio, fonde con precisione a 68°. Lo stesso prodotto dal punto di fusione 68° abbiamo anche ottenuto a freddo lasciando in contatto per alcuni giorni a temperatura ordinaria l'idrossilammina in soluzione acquosa (come prima) con una soluzione alcoolica di composto pironico, svaporando nel vuoto sopra acido solforico il liquido acquoso-alcoolico ed estraendo il residuo con alcool assoluto. Anche in tal modo però non è affatto evitata la formazione di altri prodotti che si colorano in rosso col cloruro ferrico, prodotti probabilmente non azotati e provenienti solo da parziale decomposizione del composto di partenza, instabilissimo agli alcali.

Analisi:

Gr. 0,1482 di sostanza fornirono cmc. 17,7 di azoto a 758 mm. ed a 30°.

	Trovato	Calcolato per le formule	
		$C_{11}H_{12}O_2$ $(NOH)_2$	$C_{11}H_{12}O_2$ (N_2O)
N %	12,92	11,76	12,72

Sul riguardo della preparazione non è privo d'interesse aggiungere che nelle condizioni di esperienza descritte rimane sem-

pre nelle acque dell'idrossilammina; infatti da ciò s'intuisce di già che un eccesso di idrossilammina non modificherebbe essenzialmente l'andamento della reazione. Questa previsione è verificata dall'esperienza: adoperando infatti un eccesso d'idrossilammina (4 molecole) nell'intento di giungere ad un prodotto a 3 o a 4 atomi di azoto, abbiamo ricavato solamente il prodotto sopradescritto fusibile a 68°.

Il comportamento dell'etere di Thomas e Lefèvre con l'idrossilammina scarta dunque definitivamente la struttura asimmetrica II, giacchè da questa si aspetterebbe un prodotto di reazione contenente tre atomi di azoto

$$\begin{array}{c} H_3C\,.\,C-O \quad C:(NOH)\,.\,CH_3 \\ \| \quad | \quad | \\ H_3C\,.\,(HON):C\,.\,C-C=C\,.\,C:(NOH)\,.\,CH_3 \end{array} \qquad \text{(azoto 16,6 \%)}$$

o, analogamente a quanto avviene per l'etere di Conrad e Guthzeit, un prodotto della struttura seguente:

$$\begin{array}{c} H_3C\,.\,C-O \\ \| \quad | \\ H_3C\,.\,(HON):C\,.\,C-C=NOH \end{array} \qquad \text{(azoto 18 \%)}$$

Nello stesso tempo tale comportamento avvicina il composto non solo ai termini più semplici del gruppo, al dimetilpirone ed al pirone, a somiglianza dei quali esso ha il carbonile mediano del tutto indifferente verso l'idrossilammina ma finanche al diacetilacetone: infatti, come risulta da un lavoro completo di F. Feist e H. Belart [1], il diacetilacetone reagisce con l'idrossilammina dando due diversi prodotti dei quali il primo è la diossima ($H_3C\,.\,C:NOH\,.\,CH_2)_2CO$. e l'altro un prodotto di anidrificazione ($C_7H_{12}O_3 - H_2O$) a cui gli autori per l'elevato punto di fusione (242°) e per il carattere esplosivo attribuiscono la costituzione di un iso-oxazolo complesso.

Per l'anidride sopradescritta $C_{11}H_{12}O_2(N_2O)$ noi crediamo tuttavia di poter proporre senza inverosimiglianza la struttura simmetrica

[1] Berichte 28, 1817, (1895).

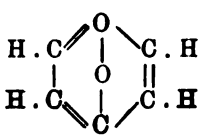
$$\begin{array}{c} H^3C.C-O-C.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad \| \\ H_3C.C.C-CO-C.C.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad \ddot{N} \text{ —— } O \text{ —— } \ddot{N} \end{array}$$

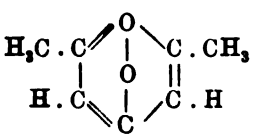
dappoichè il carattere per nulla esplosivo di essa ed il suo basso punto di fusione non rendono necessaria la supposizione di nuclei dell'iso-oxazolo.

Sia qualunque la costituzione della superiore anidride, a noi preme far rilevare nel composto $C_{11}H_{12}O_4$ l'indifferenza del carbonile mediano verso l'idrossilammina giacchè ci sembra che non si possa facilmente mettere d'accordo con le vedute teoriche del Collie sulla costituzione dei composti pironici.

Secondo il Collie le vecchie formule di Lieben e Haitinger del pirone e del dimetilpirone non sarebbero più soddisfacenti ed una delle ragioni essenziali per dubitare della loro esattezza sarebbe l'attitudine delle cennate sostanze a formare con gli acidi dei composti di natura salina, relativamente stabili. Per meglio rappresentarsi il singolare comportamento loro, si dovrebbe ricorrere secondo il detto autore ad una formula nella quale un modo del tutto nuovo di unione dell'ossigeno dia la possibilità di attribuire alle sostanze un comportamento così inatteso.

Ed il Collie propone così le formule



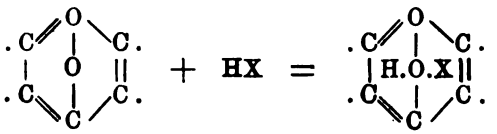


con atomi di ossigeno tetravalenti, le quali starebbero secondo lui « *in grande armonia con le reazioni e con le proprietà dei derivati pironici* ».

In realtà queste formule potrebbero spiegare in varii casi il caratteristico comportamento delle sostanze che rappresentano, per es. la loro inattività rispetto all'idrossilammina ed alla fenilidrazina, nonchè il potere delle cennate sostanze di addizionare acidi.

Quest'ultimo verrebbe interpretato infatti come una manife-

stazione di ulteriori valenze da parte dell'atomo di ossigeno centrale secondo lo schema



Ma se queste vedute, che trovano un discreto appoggio nei valori di alcune costanti fisiche, hanno qualche cosa di nuovo, non si può perciò dire che esse rendono conto della totalità dei fenomeni e basterà esaminare per convincersene la conseguenza ultima a cui esse portano.

Dobbiamo qui premettere che il Collie fu indotto allo studio dell'etere di Thomas e Lefèvre nell'intento di esaminare se l'introduzione di acetili nel dimetilpirone modificasse le proprietà basiche di questa sostanza. Non avendo trovato nell'etere di Thomas e Lefèvre nessun accenno di proprietà basiche, l'autore ha assegnato ad esso una struttura normale e così è venuto implicitamente a stabilire due specie di composti pironici: quelli esenti di proprietà basiche, con struttura normale, e quelli a cui, appunto in base al loro particolare comportamento con gli acidi, devesi attribuire una particolare struttura

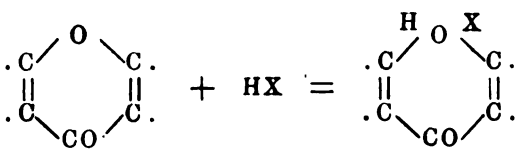
Ora questo criterio non si dimostra in realtà di portata generale ed è facile infatti constatare che l'assenza di proprietà basiche — la quale conduce, secondo l'autore, ad ammettere una struttura normale e quindi un carbonile vero e proprio — non è per nulla incompatibile con l'indifferenza delle sostanze pironiche verso l'idrossilammina; sicchè si viene *per via sperimentale* alla conclusione, affatto contradittoria con le vedute del Collie, che vi può essere da parte dei composti pironici indifferenza verso l'idrossilammina nonostante la presenza di un vero gruppo carbonilico.

Il dimetil-diacetil-pirone ad es. non ha affatto proprietà basiche e ciò si giustifica con il Collie attribuendo al composto la struttura normale

$$\begin{array}{c} H_3C.C - O - C.CH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H_3C.OC.C - CO - C.CO.CH_3 \end{array}$$

Ma, come abbiamo accennato, il dimetil-diacetil-pirone non reagisce col suo carbonile pironico con l'idrossilammina: ora la *teoria* di Collie farebbe prevedere qui una reazione positiva e nessuna spiegazione può dare di questo fatto che costituisce nel senso di essa una vera anomalia. Se dunque, sia pure per un solo composto, l'indifferenza verso l'idrossilammina non è da attribuirsi all'assenza di un vero gruppo carbonilico nel nucleo, ci pare che non valga la pena di adottare vedute tanto nuove che non hanno poi il pregio essenziale di abbracciare tutto l'insieme.

Quanto alla capacità dimostrata da talune sostanze pironiche a formare con gli acidi composti salini più o meno stabili, essa costituisce forse, a giudicarne almeno dal vivo interesse con il quale è studiata da varii autori, un fenomeno così importante da richiedere per sè solo una teoria, ma ci possiamo domandare se quella proposta dal Collie è del tutto soddisfacente. Senza entrare a discutere sul valore da accordare alla teoria dell'ossigeno basico [1] diciamo subito che se anche si preferisce abbandonare l'antica maniera di considerare i cennati fenomeni di addizione per attribuire la basicità delle sostanze ad un giuoco dell'ossigeno (paragonabile a quello stesso dell'azoto nel passaggio da composti ammoniacali a composti ammonici), tale supposizione non porta di certo alla conseguenza che entrambi gli atomi dell'anello si trovino in condizioni di legami tanto singolari, ed infatti i fenomeni di addizione osservati in tali sostanze furono interpretati finora dallo stesso Collie secondo lo schema:



A noi sembra perciò che quando non si voglia rinunziare a

[1] Diverse obbiezioni si potrebbero muovere a questa teoria ed alcune di esse sono state del resto accennate molto serenamente da Baeyer e Villiger (Berichte, 34, 2679, [1901]) in ispecie per ciò che riguarda la decomponibilità abbastanza facile dei composti salini, le condizioni di tempo e di massa che richiede la loro formazione, l'impossibilità di avere, anche dalle basi ossigenate più energiche (dimetil-pirone, etere metilico) un idrato di trialchil-oxonio. Con tutto ciò non le si può negare genialità ed è anzi principalmente a questa che si può attribuire il favore dei chimici, nonostante sarebbe desiderabile una maggiore maturità.

concepire la formazione dei composti salini di addizione in maniera più consona con le odierne tendenze, la tetravalenza dell'ossigeno potrebbe esser limitata da un solo degli atomi senza invocare per l'atomo carbonilico una disposizione che non ha riscontro nella letteratura e che non è d'accordo con i risultati dell'esperienza. Noi conveniamo in ciò pienamente coi sigg. R. Willstätter e R. Pummerer i quali infatti tendono recentissimamente ad ammettere nel nucleo γ-pironico un solo ed unico punto suscettibile di reazione, l'atomo di ossigeno del carbonile [1].

Questi autori riprendendo la quistione del carattere amfotero del dimetilpirone messa in campo dalle esperienze di Walden [2] hanno trovato negli alcoolati alcalini un ottimo mezzo per constatare la funzione acida nel nucleo γ-pironico e dimostrano in maniera irrefutabile che l'addizione di tali alcoolati non è in sostanza che una reazione del doppio legame $C = O$, avvenendo secondo lo schema generale

$$>C = O + R.OMe = >C<^{OR}_{OMe}$$

Ma per ciò che riguarda l'addizione di acidi, gli stessi autori sono invece dell'avviso che si debba invocare la tetravalenza dell'ossigeno carbonilico ed esprimono l'opinione che mentre gli alcali favoriscono la forma ossidrilica, secondo il superiore schema, gli acidi stimolano invece la basicità dell'ossigeno secondo l'altro schema

$$O<^{CH:CH}_{CH:CH}>:O \; +$$

$$+ \; HCl = \underbrace{\left(O<^{CH:CH}_{CH:CH}>C:O...H)Cl \right)}_{\text{fase intermedia}} O<^{CH:CH}_{CH:CH}>C:O<^{H}_{Cl}$$

Noi crediamo che in quest'ultima e ragionevole ipotesi, la quale viene confortata dalla teoria della valenza parziale di Thiele, si possa essere d'accordo con i citati autori ed aggiungiamo la supposizione suggerita dall'esperienza che la basicità cioè dell'os-

(1) Berichte, *37*, 3740, (22 ottobre 1904).
(2) Berichte, *34*, 4199, (1901); *35*, 1768 (1902).

sigeno nel nucleo γ-pironico viene in grado più o meno notevole influenzata dai sostituenti. Per es. il grado di basicità molto più spiccato che si osserva nel dimetilpirone in confronto col pirone può benissimo mettersi in rapporto con la presenza dei radicali alcoolici, mentre non può meravigliare il fatto che introducendo nel dimetilpirone radicali elettronegativi (acetili, carbossietili) si ha la scomparsa delle proprietà basiche.

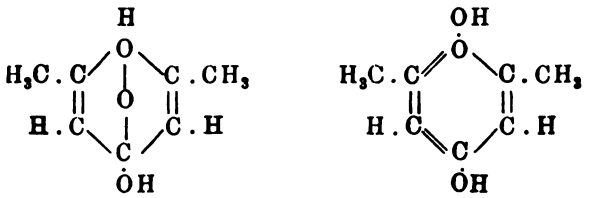
Per ciò che riguarda l'indifferenza del carbonile pironico verso i suoi reattivi caratteristici, indifferenza che costituisce, lo ripetiamo, uno degli argomenti essenziali del Collie per attribuire all'ossigeno una disposizione diversa, si può aggiungere poi l'osservazione che essa si riscontra anche in carbonili di catene aperte, p. es. nel diacetilacetone. Questa sostanza infatti dà solamente diidrazoni e diossime nonostante contenga tre gruppi carbonili [1]; non è lecito dunque considerare l'indifferenza in parola come specifica del nucleo pironico ed assegnarle tanta importanza da dovere solo per ciò rinunziare all'antica e tanto semplice maniera di concepire la costituzione dei composti pironici. A noi pare del resto che se in essi manca in tesi generale l'attitudine a reagire con l'idrossilammina e con la fenilidrazina, attitudine che si aspetterebbe da un gruppo carbonilico, la presenza di questo non può d'altronde apparir dubbia quando si tiene conto che l'addizione di alcoolati dimostrata da Willstätter e Pummerer non è per l'aggruppamento $>C=O$ meno caratteristica delle reazioni con l'idrossilammina e con la fenilidrazina.

Quanto ai valori trovati da Collie per gli spettri di assorbimento e per gl'indici di rifrazione del dimetilpirone e di altre sostanze pironiche, valori che, dopo quanto si é discusso, rimarrebbero l'unico appoggio della sua teoria, a noi pare che non si possa legittimamente esagerare la loro importanza. Senza dubbio questi valori hanno un significato e indicano che qualche cosa di diverso è veramente nelle molecole di quei composti, ma le notevoli divergenze dai valori calcolati si potrebbero anche attribuire al comportamento tanto singolare dell'ossigeno. Infatti, nell'ipotesi di un solo atomo di ossigeno con proprietà basiche, o meglio con riserva di valenze, la particolare condizione di questo potrebbe

[1] Annalen der Chemie, 257, 278 (1890); Berichte, 29, II, 1817 (1896).

bastare, crediamo, a spiegare il notevole incremento che mostrano le cennate costanti sui valori che vengono calcolati senza che si tenga conto o si possa tener conto di questa speciale potenzialità.

E del resto il fatto stesso che Collie dà per il diacetilacetone indifferentemente l'una o l'altra delle seguenti formule



indica invero che questo valore troppo elevato fornito dall'esperienza per talune costanti fisiche non può dipendere specificatamente nè dalla posizione peculiare di un atomo di ossigeno $\cdot \dot{\ddot{O}} - O - \dot{C} \cdot$ nè dal numero dei doppi legami.

Un' ultima osservazione abbiamo da aggiungere a proposito di queste strutture proposte dal Collie per il diacetilacetone, anche perchè ad esse si riannoda la maniera di concepire la reazione fra il sale sodico di esso ed il cloruro di acetile. Anche qui il Collie ha annesso un soverchio peso ai valori delle costanti fisiche e sembra aver dimenticato l'interessante lavoro di Feist e Belart sul diacetilacetone [1].

Questa sostanza reagisce da diossicomposto e reagisce da dichetocorpo, deve possedere dunque una costituzione, nella quale con la massima facilità possano aver luogo i fenomeni di tautomeria osservati. Ora le formule di Collie non sono certamente in queste condizioni e per ciò è sempre preferibile la vecchia formula a catena aperta

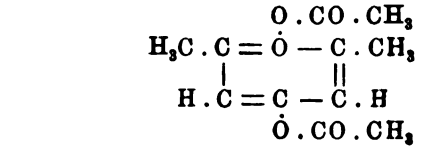
$$H_3C.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3 \qquad \text{rispettiv.}$$
$$H_3C.COH = CH.CO.CH = COH.CH_3$$

la quale, se non altro, rende un esatto conto del comportamento chimico della sostanza.

Per questa maniera di considerare la struttura del diacetilacetone ci sembra infine poco probabile che nella sintesi del di-

[1] loc. cit.

metil-diacetil-pirone da cloruro di acetile e diacetilacetonato sodico l'andamento della reazione possa essere quello supposto da Collie. Partendo dalla struttura nucleare che il Collie assegna al sale sodico, si dovrebbe supporre avvenuta un'acetilazione e ritenere che nel diacetilderivato, formatosi in una prima fase, si verifichi un'apertura del nucleo, giacchè il cambiamento di posto degli acetili potrebbe avverarsi solo indirettamente, in virtù cioè di idrolisi e di successive acetilazioni in senso diverso. Ora un'idrolisi del diacetilderivato



s'intende assai poco in presenza di disidratanti come il cloruro d'acetile.

Del resto è ovvio che l'andamento della sintesi dev'essere ben diverso e che la reazione in esame non può, nemmeno in origine, consistere in un'acetilazione *quale viene raffigurata dal Collie*, dappoichè non si avrebbe in questo caso l'etere di Thomas e Lefèvre, sibbene il diacetilderivato del diacetilacetone già ottenuto da Feist e Belart per azione dello stesso cloruro d'acetile sul sale di bario del diacetilacetone [1].

Nessuna difficoltà offre invece l'interpretazione della sintesi in parola, almeno per ciò che riguarda la genesi del dimetil-diacetilpirone, quando si parte dalla struttura che è generalmente ammessa per il diacetilacetone e si concepisce la reazione come tutte le altre di simil genere, cioè come formazione di un trichetoderivato instabile, il quale nella forma dienolica simmetrica si anidrifica in un composto contenente l'anello γ-pironico.

Comportamento del composto $C^{11}H^{12}O^4$ *alla luce.*

Ancora qualche cosa ci resta da dire su ciò che riguarda l'azione della luce sopra l'etere di Thomas e Lefèvre, azione della quale il Collie si è poco occupato.

[1] loc. cit.

Già Thomas e Lefèvre [1] avevano osservato che i cristalli della loro sostanza esposti alla luce ingiallivano molto rapidamente ed anzi avrebbero perfino constatato lo svolgersi di un odore allilico, ma non studiarono più oltre il fenomeno; del resto come fu detto sopra, essi non disponevano di prodotto puro.

Collie ha osservato che la stessa modificazione si produce pure quando si espone la sostanza bianca alla luce elettrica fra poli di ferro e che dalla sostanza gialla può venire sempre rigenerata quella bianca sia per fusione, sia per dissoluzione nei vari solventi, cosicchè, « *avuto riguardo a tale instabilità, la grandezza molecolare del composto giallo, che fonde pure a 124°, non potrebbe esser determinata* ».

Indipendentemente dal lavoro del Collie avevamo anche noi osservato gli stessi fenomeni, astrazion fatta solo per l'azione della luce elettrica fra poli di ferro, ma, nonostante la sostanza gialla possedesse lo stesso punto di fusione da noi trovato per la bianca, 124–125°, volemmo seguire più da vicino il fenomeno, tenuta presente sopratutto la circostanza osservata da Thomas e Lefèvre dello sviluppo di un odore allilico che avrebbe accompagnato la trasformazione.

Innanzi tutto ci assicurammo dunque con la bilancia che la sostanza gialla non proveniva dalla bianca per un fenomeno di ossidazione, di riduzione, di idratazione, di anidrificazione od altri, nei quali tutti era da aspettarsi evidentemente una variazione di peso nel prodotto trasformato. Gr. 0,5000 della sostanza bianca, pura per analisi, suddivisa molto finamente sopra un vetro grande di orologio, furono esposti per alquanti giorni all'azione della luce solare diretta e ripesati quando la trasformazione fu completa. Non essendosi riscontrata alcuna variazione di peso, l'analisi della sostanza gialla fu reputata superflua.

L'esperienza cennata lasciava adito alla sola supposizione che si trattasse di un'isomeria, e verosimilmente di una polimerizzazione, giacchè la luce agisce sopra molte sostanze precisamente in questo senso. Del resto tale supposizione sembrava avvalorata dal fatto che la sostanza gialla per azione del calore, il quale può agire da depolimerizzante, si trasforma nella bianca. Così la so-

[1] loc. cit.

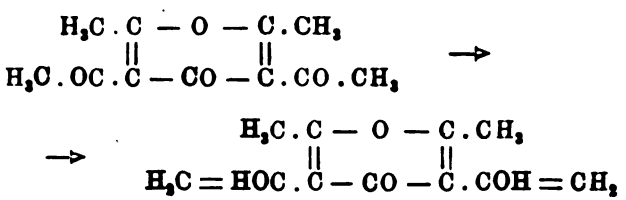
stanza gialla, fusa, si trasforma, solidificando, comunque avvenga il raffreddamento, nella sostanza bianca e se la si riscalda nel vuoto, alla temperatura dei vapori di xilolo, dà un sublimato che è perfettamente bianco. La stessa trasformazione, benchè più lentamente, può aver luogo anche al disotto della temperatura di fusione, p. es. già a 99-100°.

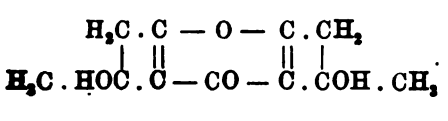
L'ipotesi di una polimerizzazione si rendeva d'altronde poco probabile per il fatto che la sostanza gialla mantiene lo stesso punto di fusione della bianca; abbiamo ricercato dunque con determinazioni crioscopiche quanto di vero ci fosse nella nostra primitiva supposizione.

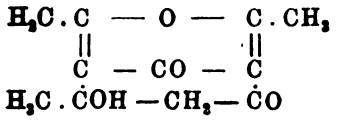
Gr. 0,2508 della sostanza bianca, pura per analisi, vennero disciolti in gr. 13,97 (concentrazione % 1,29) di benzolo puro, del p. f. 5,56°. In due determinazioni consecutive osservammo costantemente un abbassamento di 0,49°, corrispondente al peso molecolare 183 il quale è abbastanza vicino a quello che si calcola per la formula semplice $C^{11}H^{12}O^4$ (208).

Dopo di ciò la soluzione in benzolo venne esposta alla luce solare diretta, impedendo, mediante immersione dell'apparecchio congelatore in acqua ghiacciata limpida, un'eventuale evaporazione del benzolo; e quando la soluzione ebbe raggiunto il massimo grado di colorazione gialla, ciò che non richiese più di 15 minuti circa, eseguimmo una nuova serie di determinazioni mantenendo la soluzione, di colorito giallo carico, illuminata con luce solare riflessa. L'abbassamento osservato in tre determinazioni consecutive di punto di congelamento fu esattamente uguale all'abbassamento avuto con la soluzione incolora: la modificazione gialla della sostanza non può rappresentare dunque un polimero della bianca.

Esclusa così anche la polimerizzazione, si poteva pensare ad eventuali trasposizioni nella molecola, giacchè anche di queste la luce è stata riconosciuta capace. E di trasposizioni non è difficile immaginarne di diverso genere p. es.:



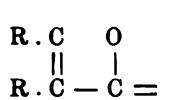




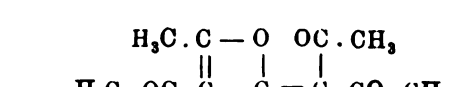
ma ad ogni modo dovute tutte ad un giuoco degli acetili e non alla costituzione del nucleo pironico, in quanto che composti analoghi non contenenti acetili, come p. es. l'etere dimetil-piron-dicarbonico, sono affatto indifferenti all'azione della luce.

Ammettendo però una qualunque trasposizione, sia ad es. nel senso dello schema ultimo, si sarebbe generato almeno un ossidrile che doveva conferire alla sostanza gialla un comportamento chimico diverso da quello della sostanza bianca. Questo comportamento chimico non si lascia invece constatare ed anzi l'indifferenza della sostanza gialla ai mezzi blandi, ma più efficaci di eterificazione, l'isocianato di fenile ed il diazometano, esclude che la sostanza gialla possa contenere ossidrili. Sicchè, se si vuole ammettere che la modificazione gialla possa provenire dalla bianca in virtù di trasposizioni intramolecolari, senza dubbio queste devono aver luogo secondo schemi diversi da quelli sopra riferiti.

In un precedente lavoro [1] uno di noi ha fatto notare che nelle sintesi di composti pironici eseguite secondo le reazioni di Conrad e Guthzeit (impiegando fosgene) o di Peratoner e Strazzeri (partendo dall'etere acetondicarbonico), potrebbero originarsi, (ciò che poi di fatto non avviene) dei composti contenenti un nucleo a quattro atomi:



Non sarebbe stato per ciò del tutto inverosimile, almeno a priori, supporre che alla modificazione bianca della sostanza $C_{11}H_{12}O_4$, senza dubbio la più stabile, spettasse la formula simmetrica, mentre alla modificazione gialla che sotto molti aspetti è instabile, s sarebbe potuto attribuire una formula non simmetrica.



[1] Vedi la nota precedente.

Cosicchè, mentre nel caso del dimetil-dicarbossietil-γ-pirone non si conoscono due modificazioni diversamente colorate, ed anzi le esperienze precedenti sul comportamento col bromo conducono ad ammettere la sola forma simmetrica, prettamente pironica, nel dimetildiacetilpirone si avrebbe nell'ipotesi ora cennata la coesistenza di due modificazioni diverse differenziate per il loro colore.

Ma una tale ipotesi si scarta subito quando si considera che una trasposizione tanto complessa, non potrebbe certamente verificarsi con la facilità che caratterizza sopratutto la trasformazione della sostanza gialla nella bianca. Tale trasformazione infatti avviene, non solo, come abbiamo accennato, per azione del calore, ma anche sotto l'influenza dei solventi: *la sostanza gialla, cioè, non si scioglie come tale in tutti i solventi.* Soluzioni gialle possono essere ottenute direttamente col benzolo, col toluolo, col cloroformio, col solfuro di carbonio, con l'etere; invece con l'alcool, con l'acetone, con l'acido acetico si ottengono sempre soluzioni incolori. Inoltre i solventi citati per i primi dànno soluzioni colorate solamente quando sono in piccola proporzione rispetto alla sostanza, mentre diluendo di molto le soluzioni risultanti, esse si scolorano completamente.

Così pure nell'azione della luce le soluzioni concentrate di sostanza bianca si comportano differentemente a seconda della scelta del solvente: le soluzioni in quei solventi che trasformano la sostanza gialla nella bianca rimangono incolori o quasi, mentre ingialliscono nettamente solo le soluzioni fatte con quei solventi che disciolgono inalterata la sostanza gialla.

Finalmente quando invece di adoperare soluzioni alquanto concentrate si espongono alla luce quelle molto diluite fatte con qualsiasi solvente esse restano perfettamente incolori o per lo meno richiedono per colorarsi un'esposizione straordinariamente lunga.

L'azione del solvente dunque, a seconda della natura di questo, ora prevale su quella della luce ed ora la controbilancia o ne è addirittura sopraffatta, ma in ogni caso l'azione di un eccesso di solvente, qualunque sia la natura di questo, prevale sull'azione della luce. Ed una conferma di ciò la si ha difatti in un'altra proprietà delle soluzioni gialle, di ritornare cioè lentamente incolori alla luce diffusa, qualunque sia il solvente.

Ed ancora le soluzioni gialle quand'anche vengano appena riscaldate perdono istantaneamente il loro colore. Ciò avviene per es. anche alla temperatura d'ebollizione dell'etere ed è stata appunto questa la ragione per cui da nessun solvente abbiamo potuto avere cristallizzata la sostanza gialla; giacchè se pure, come si verifica impiegando il solfuro di carbonio, le acque madri restano colorate in giallo, i cristalli che si ottengono, anche con l'innesto di sostanza gialla, sono sempre perfettamente bianchi. Tutto ciò ha un esatto riscontro nel comportamento stesso della sostanza gialla, fusa, all'atto di solidificarsi.

La straordinaria facilità con la quale la modificazione gialla si trasforma nella bianca, sia per azione del calore, sia in seno ai solventi, fa escludere, ripetiamo, la supposizione che ad esse possano competere costituzioni tanto diverse quali sono quelle soprariportate ed induce piuttosto ad ammettere un semplice dimorfismo; tuttavia ciò non potrebbe asserirsi in maniera assoluta, dappoichè del comportamento chimico della sostanza gialla null'altro noi conosciamo all'infuori delle reazioni negative con il diazometano e con l'isocianato di fenile. Per ciò non sarebbe stato privo d'interesse uno studio meno incompleto; ma poichè per molte reazioni è necessario l'intervento del calore o dei solventi che trasformano la sostanza gialla nella bianca, noi siamo stati costretti a rinunziarvi.

Quanto alle esperienze crioscopiche sulla sostanza gialla noi abbiamo già detto che furono eseguite alla luce solare; la stessa particolarità dobbiamo aggiungere per le esperienze col diazometano le quali vennero inoltre fatte come al solito, e a 0° e a temperatura ordinaria con soluzioni eteree gialle del composto pironico. Del pari le esperienze con l'isocianato di fenile furono eseguite alla luce con o senza solvente: sia a freddo esponendo al sole la sostanza gialla bagnata del reattivo o la soluzione di entrambi in solfuro di carbonio, sia a caldo, mantenendo a bollire al sole la soluzione in solfuro di carbonio.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, novembre 1904.

Sulla costituzione di alcuni piombati.

Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO.

(*Giunta il 22 maggio 1905*).

Le ricerche eseguite da uno di noi sui platinati [1] e da entrambi sugli stannati [2] hanno messo per la prima volta in luce l'esistenza di ossisali complessi del tipo $[Pt(OH)^6]X'_2$ ed $[Sn(OH)^6]X'_2$ legati da stretti rapporti di genesi con i rispettivi clorosali $[PtCl^6]X'_2$ ed $[SnCl^6]X'_2$. Le misure cristallografiche eseguite gentilmente per nostro invito dal dott. Zambonini hanno dimostrato che esiste isomorfismo tra le forme romboedriche dei due sali $[Pt(OH)^6]K^2$ ed $[Sn(OH)^6]K^2$.

L'esistenza di questi ossiplatinati ed ossistannati ci ha indotto ad estendere analoghe ricerche ai piombati del tipo del cosidetto metapiombato di potassio $PbO^3K^2, 3H^2O$, al quale, per l'analogia che regna tra i composti dello Sn^{IV} e del Pb^{IV}, non era improbabile spettasse invece la costituzione $[Pb(OH)^6]K^2$. Vale a dire anche in questo caso, in rapporto con quello che già noi avevamo dimostrato per gli stannati del tipo $SnO^3X'_2, 3H^2O$, le tre molecole di acqua fossero da riguardarsi non di cristallizzazione, ma come facenti parte integrante della costituzione del piombato. D'altra parte le notizie cristallografiche che finora si conoscevano in riguardo al piombato $PbO^3K^2, 3H^2O$ rendevano incerta questa nostra interpretazione. Non era infatti ancora nettamente definito il sistema cristallino al quale appartiene questo sale, poichè Fremy lo credette romboedrico, mentre Seidel lo descrisse cristallizzato in forme del sistema dimetrico. Questa incertezza, che avrebbe tolto valore alla dimostrazione della costituzione del piombato secondo la formola $[Pb(OH)^6]K^2$, ci ha indotti a far ripetere lo studio cristallografico di questo sale. Dopo lunghi tentativi siamo riusciti ad ottenere dell'ottimo materiale per studi cristallografici. Il dott. Zambonini, cui abbiamo fornito questo materiale per lo studio cristallografico, ci ha cortesemente comunicati i risultati delle sue misure, in base alle quali risulta in modo indubbio che

(1) Bellucci, Zeit. anorg. Chemie, *44*, 168, 1905.
(2) Bellucci e Parravano. id., id., *45*, 142, 1905.

anche il piombato di potassio cristallizza in forme del sistema romboedrico e presenta con il platinato $[Pt(OH)^6]K^2$ e con lo stannato $[Sn(OH)^6]K^2$ strette relazioni di isomorfismo. Di tali misure cristallografiche, in base alle quali si stabilisce questo isomorfismo, ci occupiamo dettagliatamente altrove.

Questo risultato presenta un certo interesse poichè grandemente avvalora la nuova interpretazione secondo la formola $[Pb(OH)^6]X'_2$ che noi, in base alle prove chimiche di cui ora passeremo ad occuparci, siamo indotti a dare ai piombati presi a trattare.

PARTE SPERIMENTALE.

A differenza degli stannati ed ancor più dei platinati, si conoscono varii tipi di piombati. Noi prendiamo in considerazione soltanto i piombati riferibili al tipo $PbO^3X'_2, 3H^2O$ e ci soffermiamo anzitutto al sale di potassio che è il più caratteristico e stabile.

Questo sale fu preparato per primo da Fremy (1) nel 1844, fondendo il biossido di piombo con eccesso di potassa, sciogliendo la massa fusa in poca acqua ed evaporando nel vuoto. Fremy gli assegnò la formola $PbO^3K^2, 3H^2O$.

Seidel (2) lo ripreparò poi nel 1879 con lo stesso metodo e confermò la formola di Fremy.

Seguendo le indicazioni piuttosto vaghe lasciateci da questi autori, non è possibile preparare facilmente questo sale. Ci sono occorsi numerosi tentativi per poter definire le condizioni nelle quali riesce agevole la preparazione del piombato potassico. Noi abbiamo precisamente operato così. A 100 gr. di idrato di potassio si aggiungevano in capsula di argento 20-30 gr. di acqua e si cominciava a scaldare: nel mentre progrediva la soluzione della potassa si aggiungevano alla massa, tenuta continuamente agitata, delle piccole porzioni di una poltiglia acquosa di biossido di piombo. Durante l'operazione il riscaldamento va fatto con un semplice becco Bunsen, procurando che la temperatura non si elevi troppo. Man mano che si procede nell'aggiunta del PbO^2, il

(1) Ann. de chim. et phys., [3], *12*, 488.
(2) Journ. prakt. Chemie, *20*, 200.

liquido fuso si satura di piombato di potassio che si depone al fondo della capsula come polvere micro-cristallina, di un bianco leggermente sporco. Si sospende l'aggiunta del PbO^2 allorchè questo rifiuta di sciogliersi. La massa fusa si riprende con poca acqua, e si filtra: il filtrato si pone a cristallizzare nel vuoto su acido solforico dopo avervi seminato un cristallino di stannato o platinato di potassio. In capo a breve tempo si ha così un buon rendimento di piombato di potassio, ben cristallizzato. Qualora nella preparazione si ecceda con la temperatura, o non si osservino le concentrazioni dell'alcali suindicate, una porzione del PbO^2 si riduce a PbO, il quale si scioglie a sua volta nell'idrato potassico dando col piombato di potassio già formatosi piombato di piombo sotto forma di polvere amorfa, insolubile, di un giallo aranciato. La formazione di questo precipitato, data la fortissima concentrazione dell'alcali, non è immediata; onde è che anche da un filtrato limpido, qualora non si sieno osservate le opportune condizioni di preparazione, invece di cristallizzare il piombato di potassio si ha talora formazione o esclusivamente di piombato di piombo o di questo frammisto al sale alcalino.

Il piombato di potassio così ottenuto in piccoli cristalli incolori, lucenti, veniva da noi raccolto, lavato qualche volta rapidamente con alcool assoluto e spremuto bene tra la carta. Si conservava in essicatore su potassa per impedirne più che fosse possibile la sua decomposizione a contatto dell'anidride carbonica atmosferica. Questo sale subisce in acqua un'immediata idrolisi: si separa in prima fase acido piombico, che in seguito torna a sciogliersi allo stato colloidale [1].

I. Sost. gr. 0,5432, gr. 0,4208 $PbSO^4$, gr. 0,2516 K^2SO^4.
II. Sost. gr. 0,5318, gr. 0,4138 $PbSO^4$, gr. 0,2449 K^2SO^4.

	Trovato			
	I	II	Trovato da Fremy	Calcolato per $PbO^2K^2,3H^2O$
Pb	52,91	53,15	52,57	53,43
K	20,80	20,68	20,67	20,22
H^2O	—	—	14,40	13,96

[1] Bellucci e Parravano, Chemik. Zeitung, 1904, pag. 1254.

A lato delle nostre analisi sono riportate le percentuali trovate da Fremy, dalle quali risulta che a questi sarebbe riuscito di dosare esattamente l'acqua nel sale. Noi non possiamo invece dare nessun valore per le percentuali dell'acqua, per le ragioni che qui esponiamo.

Il piombato di potassio mantenuto a lungo alla temperatura di 100°, in ambiente di gas inerte, non perde quantità apprezzabili del proprio peso, (sost. gr. 0,9423, gr. 0,0031 = 0,32 %). Elevando la temperatura esso comincia a perdere acqua, ma contemporaneamente la sua molecola si demolisce con separazione di potassa e di PbO^2, il quale passa poi a PbO. Arroventando il sale, sempre in ambiente di gas inerte, le perdite massime che siamo riusciti ad ottenere oscillano tra il 13,65-14,26 %. Come vedesi, questi numeri da noi trovati mostrerebbero una certa concordanza con la percentuale di acqua trovata dal Fremy e con quella che si calcola per $3H^2O$. Il residuo però dell'arroventamento non è PbO^3K^2, come fa supporre il dato di Fremy. Infatti questo residuo ripreso con acido nitrico non palesa affatto la presenza di PbO^2, presenta il colore giallo del litargirio e comunica all'alcool la reazione alcalina dovuta all'idrato di potassio. Tale residuo non è adunque che un miscuglio di litargirio e di potassa, e la demolizione del piombato per azione del calore è completa secondo lo schema seguente:

$$[Pb(OH)^6]K^2 = PbO + 2KOH + O + 2H^2O$$

Arroventando il piombato in ambiente inerte secondo la nostra equazione dovrebbesi avere dunque una perdita di peso corrispondente a $2H^2O + O$. Si calcola infatti in questo caso una perdita del 13,42 % abbastanza concordante, date le difficoltà dell'esperienza, con quelle trovate da noi (13,65-14,26 %).

Il comportamento del piombato di potassio sotto l'azione del calore è quindi perfettamente analogo a quello dello stannato $Sn(OH)^6K^2$ e del platinato $Pt(OH)^6K^2$. Giova anzi qui ricordare che Fremy nel caso dello stannato $Sn(OH)^6K^2$, per azione spinta del calore non riuscì ad ottenere una perdita di peso corrispondente a $3H^2O$, e di ciò noi abbiamo dato (loc. cit.) sufficienti spiegazioni. Nel caso del piombato $Pb(OH)^6K^2$ egli troverebbe invece dati concordanti con i calcolati per $3H^2O$, senza tenere conto però della

demolizione che il sale subisce e quindi della perdita di ossigeno da parte del PbO^2, perdita di ossigeno che non si verifica nel caso del SnO^2 prodottosi nell'identica demolizione dello stannato. Il che spiega sufficientemente perchè Fremy abbia creduto di poter dosare per perdita di peso l'acqua nel piombato, e non nel caso dello stannato di potassio.

È appunto da questo comportamento del piombato di potassio sotto l'azione del calore che deduciamo una prima prova in favore della formola di costituzione $Pb(OH)^6K^2$ che noi assegniamo a questo sale.

Nel caso dei platinati e degli stannati ci siamo occupati anche del sale sodico. Adoperando lo stesso metodo di preparazione del piombato potassico, si giunge ad avere una soluzione di piombato sodico, la quale abbandonata nel vuoto su acido solforico, solo in presenza di qualche cristallino di stannato potassico (i quali vi crescono dentro) mostra una debolissima tendenza a deporsi come polvere finemente cristallina, con rendimento però mai sufficiente da permetterci delle analisi. Le stesse difficoltà incontrò Seidel (loc. cit.) in analoghi tentativi [1].

Altro criterio importante per la dimostrazione della formola $Pb(OH)^6K^2$ era quello della composizione dei sali metallici che da questo potevano derivarne. Data la profonda idrolisi che subisce

[1] Höhnel (Archiv. für Pharm., 232, 223) dice di avere preparato un piombato sodico $PbO^3Na^2,4H^2O$, ossidando una poltiglia di PbO con perossido di sodio, ed esaurendo la massa con alcool a diverse concentrazioni. Noi abbiamo ripetuto la preparazione di Höhnel ed abbiamo potuto constatare che non si riesce a purificare completamente il sale senza andare incontro alla sua idrolisi. Riportiamo i dati analitici di Höhnel:

	Trovato		Calcolato per	
	I	II	$PbO^3Na^2,4H^2O$	$PbO^3Na^2,3H^2O$
Pb	55,43	54,20	55,50	58,27
Na	14,07	14,21	12,33	12,98

Come vedesi se le percentuali trovate dall'Höhnel si accostano per il piombo alla formola $PbO^3Na^2,4H^2O$, ne sono ben lungi per il sodio, ciò che dimostra che il sale era ancora impuro di alcali, il quale ha naturalmente abbassato i trovati del piombo. Considerando ancora che l'acqua è stata dall'Höhnel *calcolata per differenza*, non può dirsi affatto sicura la formola $PbO^3Na^2,4H^2O$ da esso stabilita. Tutto fa credere che qualora così si riuscisse ad avere un prodotto analizzabile, esso ricadrà nello stesso tipo di piombati da noi discusso.

il piombato di potassio in soluzione acquosa, era necessario mantenerlo in ambiente fortemente alcalino, ed erano possibili doppi scambi soltanto con le soluzioni degli ossidi metallici solubili nell'eccesso dell'idrato alcalino. Dei vari precipitati che possono ottenersi con le soluzioni metalliche in queste condizioni eccezionali, l'unico che abbiamo potuto sottoporre all'analisi è stato quello di Pb^{iv}.

Sale di piombo $[Pb(OH)^6]Pb$.

Fremy (loc. cit.) mescolando la soluzione alcalina del piombato potassico con una soluzione alcalina di PbO, ottenne un precipitato giallo che erroneamente interpretò come minio idrato, senza però dare di esso alcuna analisi nè formola. Seidel (loc. cit.) ripreparò nelle identiche condizioni tale composto e si accorse che si trattava di un idrato del Pb^2O^3 e non del Pb^2O^4. Gli assegnò perciò la formola $Pb^2O^3, 3H^2O$, considerandolo come sale di piombo $PbO^2Pb, 3H^2O$ dell'acido metapiombico PbO^2H^2.

Noi abbiamo ripreparato questo composto. Ad una soluzione di piombato potassico preparata estemporaneamente ed alcalina per idrato di potassio, onde evitare l'idrolisi, si aggiunse una soluzione di PbO nella potassa, lasciando il tutto in riposo in recipiente chiuso. A seconda delle concentrazioni la precipitazione del piombato di piombo procede più o meno rapida: con soluzioni concentrate la precipitazione avviene col tempo, con le diluite immediatamente.

Il precipitato è amorfo, di un colore giallo aranciato. Raccolto e lavato fu seccato su acido solforico. Era esente da carbonati.

I. Sost. gr. 0,3821, gr. 0,3079 Pb.
II. Sost. gr. 0,4789, gr. 0,2054 PbO, gr. 0,2831 $PbSO^4$.
III. Sost. gr. 0,6265, cc. 14,8 di O (764,2 mm.; 17,°9).
IV. Sost. gr. 0,5127, gr. 0,0514 H^2O.

	Trovato				Calcolato per $Pb(OH)^6Pb$
	I	II	III	IV	
Pb (totale)	80,59	—	—	—	80,22
Pb^{IV}	—	39,82	—	—	40,11
Pb''	—	40,38	—	—	40,11
O	—	—	3,18	—	3,1
H^2O	—	—	—	10,03	10,48

Il sale di piombo corrisponde adunque alla formola $Pb(OH)^6Pb$. Sottoposto all'azione del calore questo sale a 170° perde soltanto il 3,62 % di H^2O e col progressivo elevarsi della temperatura si riesce ad allontanare tutte tre le molecole di acqua. Non è sicuro il dosare, come ha fatto Seidel (loc. cit.) l'acqua in questo sale per arroventamento all'aria, e quindi per sola perdita di peso, perchè, sebbene Seidel sostenga che il sale arroventato al rosso non sviluppa ossigeno, noi abbiamo invece potuto constatare che alla stessa temperatura alla quale vanno via le ultime porzioni di acqua, cominciano già ad allontanarsi piccole quantità di ossigeno, ed al rosso il sale trovasi completamente trasformato in PbO.

Altri piombati insolubili non ci è stato possibile ottenere per doppio scambio dal sale potassico, in uno stato di purezza sufficientemente necessario per l'analisi. La soluzione alcalina del piombato di potassio trattata con soluzione di nitrato talloso dà un precipitato rosso-marrone, il quale però subisce idrolisi durante i lavaggi. Fu tuttavia raccolto e seccato su acido solforico. Varie preparazioni mostrarono che esso contiene sempre dell'acqua che non perde che in quantità minime a 100°, e per riscaldamento essa si allontana quando il tallio comincia abbondantemente a volatilizzare. Le analisi fatte su questo sale non mostrarono tra di loro sufficiente concordanza e dettero tutte un contenuto di piombo maggiore di quello che si calcola per la formula $Pb(OH)^6Tl^2$, evidentemente a causa dell'idrolisi sopradetta.

Trovansi descritti nella letteratura altri piombati insolubili PbO^3X'', $x\,H^2O$. Così i metapiombati, preparati da Grützner ed Höhnel [1], di zinco, manganese, argento e rame ottenuti facendo digerire per più ore una poltiglia di metapiombato di calcio con le soluzioni dei rispettivi acetati o nitrati metallici. Come è evidente, non

[1] Archiv. der Pharmacie, 233, 512; 234, 397.

toccava a noi di prendere in considerazione questi sali perchè non preparati in condizioni che ci permettessero di trarne delle conclusioni per lo scopo del nostro lavoro, quando anche, ciò che è quasi impossibile, con il metodo di preparazione su accennato, fossero potuti ottenersi in stato analizzabile. È opportuno ad ogni modo notare che quasi tutti questi sali, come trovansi descritti, contengono maggiori o minori quantità di acqua, la quale presenta in taluni di essi una resistenza al calore davvero straordinaria (1).

Se i piombati ora ricordati non potevano esser preparati per doppio scambio dal piombato di potassio, per le condizioni di alcalinità in cui bisogna agire, l'avere ad ogni modo potuto ottenere in tali condizioni un sale di piombo $Pb(OH)^6Pb$, dimostra che nelle soluzioni di piombato esiste l'anione $[Pb(OH)^6]''$.

Nel caso dei platinati $Pt(OH)^6X'_2$ è stato dimostrato che con un acido si può mettere in libertà il rispettivo acido $Pt(OH)^6H^2$, sufficientemente stabile all'aria; nel caso degli stannati $Sn(OH)^6X'_2$ si pone invece in libertà un acido stannico che anche nelle condizioni più blande di essiccamento non supera mai il grado di idratazione corrispondente ad $Sn(OH)^4$; nel caso infine dei piombati $Pb(OH)^6X'_2$, la molto minore stabilità di questi sali, in confronto dei precedenti, ci si palesa anche nella minore stabilità del grado di idratazione dell'acido piombico che può da essi separarsi.

Noi abbiamo aggiunto infatti ad una soluzione di piombato di potassio, ben raffreddata con ghiaccio, dell'acido acetico diluito e pure raffreddato, fino ad avere reazione neutra; si ottiene così dapprima un precipitato fioccoso di colore più chiaro dell'idrato ferrico, ma che poi va man mano imbrunendosi. Raccolto su filtro e seccato all'aria, assume il colorito marrone-scuro del biossido di piombo, e le analisi fatte su questo prodotto, seccato soltanto all'aria, ci hanno mostrato che col tempo esso raggiunge la forma anidra PbO^2. Evidentemente alla variazione del colore è logico ammettere corrisponda anche la diminuzione e scomparsa del grado di idratazione, collegata a cambiamenti di proprietà. Infatti nel mentre l'acido piombico appena precipitato nelle condizioni sopradette si scioglie con grande facilità nelle soluzioni di idrato alcalino, allorchè è stato raccolto ed il suo colore è diventato più scuro

(1) Grützner ed Höhnel (Archiv, der Pharm., 233, 514). Kassner id. id. 237, 409.

la resistenza all'alcali diventa sempre più notevole, finchè, giunti al PbO^2 anidro, bisogna ricorrere alla fusione. Abbiamo dunque questa diminuzione progressiva del grado di dratazione degli acidi in corrispondenza con la diminuzione di stabilità dei rispettivi ossisali:

$$\begin{array}{ccc} Pt(OH)^6X'_2 & Sn(OH)^6X'_2 & Pb(OH^6)X'_2 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ Pt(OH)^6H^2 & Sn(OH)^4 & PbO^2 \end{array}$$

La diminuzione di stabilità di questi ossisali corre del resto parallela a quella dei rispettivi clorosali. Mentre infatti l'acido cloroplatinico $PtCl^6H^2$ è stabile e dai suoi sali è possibile avere per doppio scambio dei cloroplatinati insolubili, l'acido clorostannico $SnCl^6H^2$, come noi abbiamo potuto dimostrare, si riduce anche all'aria ad $SnCl^4$, ed i clorostannati trovansi in soluzione acquosa scissi molecolarmente ed idroliticamente e nell'impossibilità quindi di fare doppi scambi; l'acido cloroplombico non è noto infine che sotto forma dei suoi sali, i cloropiombati, che a contatto dell'acqua subiscono un'immediata e totale decomposizione. È a notare però che anche nel caso del Pb^{IV}, come del Pt^{IV} e dello Sn^{IV}, risulta la maggiore stabilità dei complessi ossidrilati di fronte a quella dei complessi clorurati: quella cioè del $[Pb(OH)^6]''$, che pure ci ha permesso nettamente un doppio scambio, di fronte a quella labilissima del $[PbCl^6]''$.

Questo paragonare, come noi abbiamo fatto ora, composti di metalli quali il Pt^{IV}, lo Sn^{IV} ed il Pb^{IV}, potrebbe sembrare azzardato qualora non si pensasse che questo paragone noi lo stabiliamo soltanto per composti che posseggono uno stretto isomorfismo che si riflette in una grande analogia di comportamento e nella più perfetta identità di costituzione chimica.

Ai piombati da noi presi in considerazione in questa Nota spetta adunque la formula $Pb(OH)^6X'_2$. Mentre nel caso dei platinati il tipo $Pt(OH)^6X'_2$ può ben dirsi che sia fino ad oggi l'unico rappresentante di essi, e nel caso degli stannati (tipo α) appaiono soltanto accanto al tipo $Sn(OH)^6K^2$ gli stannati SnO^3X'' ottenuti finora soltanto per via secca, per i piombati a lato del tipo $Pb(OH)^6X'_2$ appaiono due altri tipi fondamentali $Pb(OX')^4$ e PbO^3X_2.

Riassumendo genericamente si hanno perciò per i tre metalli considerati i tre tipi salini:

$$1)\ [Me(OH)^6]X'_2 \qquad 2)\ Me(OX')^4 \qquad 3)\ MeO(OX')^2$$

che si possono considerare derivati o dall'ortoidrato $Me(OH)^4$ o dal metaidrato $MeO(OH)^2$:

$$\begin{array}{lllll} 1) & Me(OH)^4 & + 2XOH & = & [Me(OH)^6]X^2 \\ 2) & Me(OH)^4 & + 2XOH & = & Me(OX)^4 + 2H^2O \\ 3) & MeO(OH)^2 & + 2XOH & = & MeO(OX)^2 + 2H^2O \end{array}$$

nel 1° caso però con fenomeno *di addizione* e formazione di sale complesso ossidrilato, nel 2° e 3° caso con fenomeno *di sostituzione*.

In questa serie di tre tipi salini ben differenti, per quello che finora è noto, non si può passare dal tipo 1 al tipo 2, ma bensì lo si può in molti casi dal tipo 1 al tipo 3.

Noi torneremo fra breve a pubblicare i risultati di altre nostre ricerche di indole generale che stiamo compiendo intorno a questo nuovo tipo di ossisali $[Me(OH)^6]X'_2$, onde renderne sempre più indiscussa l'esistenza. Ci è sembrato finora opportuno render noto che esiste un tipo di piombati $Pb(OH)^6X'_2$ analogo a quello da noi precedentemente dimostrato per gli stannati $Sn(OH)^6X'_2$ e per i platinati $Pt(OH)^6X'_2$.

Roma. Istituto di Chimica generale della R. Università.

Sopra una nuova serie di sali isomorfi.

Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO.

(Giunta il 22 maggio 1905).

In Note precedenti [1] noi ci siamo occupati della costituzione che compete alle tre serie di ossisali:

$$[Pt(OH)^6]X'_2,\ [Sn(OH)^6]X'_2,\ [Pb(OH)^6]X'_2$$

per i quali abbiamo dimostrato le formole sopraddette, basandoci

[1] Bellucci, Zeitsch. anorg. Chemie, *44* 168, 1905; Bellucci e Parravano. Id. id. *45*, 142 (1905); Bellucci e Parravano, Rendic. Accadem. Lincei, *14*, 1, 378.

sopra numerosi fatti di indole chimica. Fra le varie considerazioni che ci hanno indotto ad assegnare ad essi la costituzione ora indicata, abbiamo accennato anche all'esistenza di isomorfismo tra i sali di potassio delle tre serie. È appunto in questa Nota che ci occupiamo dettagliatamente di tali relazioni cristallografiche.

È noto come le numerose ricerche intraprese da che Mitscherlich ebbe formulata la sua legge sull'isomorfismo, abbiano dimostrato che dalla somiglianza delle forme cristalline non può sempre dedursi analogia di costituzione chimica, essendosi trovata somiglianza di costanti cristallografiche fra le sostanze più eterogenee. Quest'ultima coincidenza casuale che si comprende sotto il nome di isogonismo, non va però confusa con il vero isomorfismo il quale stabilisce gli stretti rapporti che corrono tra forma cristallina e costituzione chimica. Ed è appunto nel nostro caso che si manifesta un vero isomorfismo, il quale concorre nel modo più valido a dimostrare per le tre serie di sali da noi studiate quell'analogia di costituzione che ci è risultata dalle prove chimiche.

Che trattisi realmente di isomorfismo lo dimostra anzitutto il fatto che i tre sali di potassio, i quali, come sotto si vedrà, cristallizzano nel sistema romboedrico, mostrano una coincidenza notevolissima nei valori angolari, coincidenza che supera di molto quella osservata nella serie dei carbonati romboedrici e che è dello stesso grado di quella strettissima che si riscontra per i solfati della serie magnesiaca. Riportiamo infatti i valori angolari riferibili ad alcuni carbonati e solfati, scelti fra i più concordanti, ponendo a lato quelli dei nostri ossisali:

$CaCO^3$	74° 55	$MgSO^4, 7H^2O$	89°26	$Pt(OH)^6K^2$	74°48
$MnCO^3$	73° 09	$ZnSO^4, 7H^2O$	89°22	$Sn(OH)^6K^2$	75°14
$FeCO^3$	73° 00	$NiSO^4, 2H^2O$	88°56	$Pb(OH)^6K^2$	75°19

Ben si vede come la differenza tra i valori estremi delle singole serie qui riportate sia per i carbonati di 1° 55′, per i solfati di 0° 30′, e per i nostri ossisali di 0° 31′. La differenza che corre tra i valori angolari della nostra serie è adunque ben minima, e ciò apparirà di tanto maggior momento ricordando, ad esempio, che nella serie dei carbonati romboedrici, di cui noi abbiamo riportato solo gli esempi più concordanti, fra i termini estremi $CaCO^3$

e $ZnCO^3$ esiste una differenza angolare di 2° 35′. Il che farebbe quasi escludere l'isomorfismo tra questi due ultimi carbonati, se esso non fosse appoggiato dall'esistenza di tutta la serie dei carbonati intermedii e non si conoscessero delle varietà di carbonati che contengono calcio e zinco in quantità variabili.

Inoltre è noto che vi sono dei composti senza dubbio isomorfi che presentano differenze ancora più forti nei loro valori angolari. Per non dilungarci ci limitiamo a citare il cromato ed il molibdato di magnesio cristallizzati con cinque molecole di acqua, nei quali per la prima volta il Wyrouboff dimostrò direttamente l'isomorfismo dei cromati e molibdati, e che presentano differenze angolari considerevoli, come risulta dalle loro costanti:

$$MgCrO^4, 5H^2O$$

$$a : b : c = 0{,}5883 : 1 : 0{,}5348$$

$$\alpha = 76^0 9' ; \beta = 97^0 17' ; \gamma = 108^0 14'$$

$$MgMoO^4, 5H^2O$$

$$a : b : c = 0{,}5264 : 1 : 0{,}5732$$

$$\alpha = 80^0 43' ; \beta = 98^0 52' ; \gamma = 107^0 28'$$

Differenze più notevoli si osservano ancora ad esempio negli angoli principali del fluossitungstato e del fluossimolibdato potassico normali, studiati da E. Scacchi, come risulta dalla tabella seguente:

	$K^2WO^2F^4, H^2O$	$K^2MoO^2F^4, H^2O$
(001) : (100) =	81° 13′	76° 31′
(001) : (10$\bar{1}$) =	129 6	128 18
(001) : (110) =	83 46	80 23

Altro fatto che parla in favore dello stretto isomorfismo che esiste fra i nostri tre ossisali è che i cristalli di platinato, stannato e piombato potassico crescono vicendevolmente nelle soluzioni l'uno dell'altro e ne provocano la cristallizzazione. Ricordiamo così che il platinato ed in specie il piombato di potassio, che da soli cristallizzano tanto difficilmente, si possono agevolmente ottenere in bei cristalli seminando nelle loro soluzioni alcaline qualche cristallino di stannato potassico. Talora ci è occorso con soluzioni soprasature di piombato di potassio, che un cristallino di stannato

o platinato aggiunto ad esse ne provocava immediatamente la cristallizzazione quasi come una vera precipitazione cristallina. È noto che questi sono fra i criteri più rigorosi per stabilire che trattasi di un vero isomorfismo, come anche recentemente è stato posto in luce da W. Stortenbecker.

Esponiamo ora qui sotto le misure cristallografiche, eseguite per nostro invito su questi sali dal dott. F. Zambonini, quali ci vengono da esso comunicate, riservandoci in ultimo di fare alcune altre considerazioni. Noi ci sentiamo in dovere di porgere al dottore Zambonini i nostri migliori ringraziamenti per la cortesia con cui ha corrisposto al nostro invito.

Parte cristallografica.

Dei tre composti $Pb(OH)^6K^2$, $Sn(OH)^6K^2$, $Pt(OH)^6K^2$, sono stati studiati cristallograficamente finora soltanto i due primi. Fremy [1] che li scoprì ritenne che fossero ambedue romboedrici: Marignac [2] confermò più tardi il sistema cristallino per lo stannato, del quale però non potè avere a propria disposizione che cristalli con facce un po' curve, cosicchè le misure non poterono essere che approssimative.

Marignac osservò che i cristalli avevano spesso l'apparenza di prismi obliqui (come più tardi notò anche il Rammelsberg), per lo sviluppo anormale di due facce del romboedro: sono spesso geminati secondo una faccia del romboedro e presentano netta sfaldatura basale.

Per ciò che riguarda il piombato $Pb(OH)^6K^2$ Regnault osservò cristalli ottaedrici; Seidel [3] fece studiare quelli da lui ottenuti dal Klien, il quale ritenne che appartenessero al sistema dimetrico: essi sarebbero la combinazione di un ottaedro con spigoli terminali di 104° 30′ e laterali di 119° 52′, con l'ottaedro di secondo ordine, e presenterebbero inoltre i due prismi, di primo e secondo ordine, e la base. In seguito a questi risultati il Seidel concluse affermando che i due composti $PbO^3K^2, 3H^2O$ ed $SnO^3K^2, 3H^2O$ (come venivano allora indicati) non erano isomorfi.

Ecco ora i risultati delle ricerche:

(1) Annal. de chim. et phys. [3] 12, 488, 1844.
(2) Oeuvres complètes, I, 645.
(3) Journ. prakt. Chemie, 20, 200, 1879.

Stannato potassico $Sn(OH)^6K^2$.

Sistema cristallino: romboedrico

$$\alpha = 70^\circ\, 0'\, 44'' \qquad (a : c = 1 : 1{,}9588)$$

Forme osservate; $^r\{100\}$, $^s\{110\}$, $^c\{111\}$, $^p\{101\}$. Quest'ultima non è ricordata dal Marignac ed è quindi nuova. Queste forme si riuniscono nelle seguenti combinazioni:

a) $\{100\}$

b) $\{100\}$ $\{110\}$

c) $\{100\}$ $\{111\}$

d) $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$

e) $\{100\}$ $\{110\}$ $\{10\bar{1}\}$

f) $\{100\}$ $\{110\}$ $\{10\bar{1}\}$ $\{111\}$

I cristalli di stannato da me studiati hanno sviluppo del tutto irregolare e variabilissimo. Frequenti sono quelli che presentano il romboedro $\{100\}$

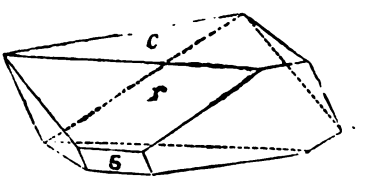


Fig. 1.

isolato, quasi sempre con due facce parallele dominanti sulle altre: molto frequente è pure la combinazione *c*), ma anche in questa $\{100\}$ presenta di solito due facce parallele molto più sviluppate delle altre e la base invece poco estesa; $\{110\}$ è discretamente comune, non ha mai tutte le sue facce, spesso ne possiede una o due soltanto. Lo stesso accade per il prisma $\{101\}$ che però è raro. Assai rari sono i cristalli tabulari secondo la base. La fig. 1 rappresenta uno dei tipi più frequenti.

Molto comuni sono i geminati aventi per asse di geminazione la normale ad una faccia di { 100 } ed anche questi sono straordinariamente irregolari. Tutte le facce sono abbastanza piane e splendenti ed hanno permesso buone misure, ad eccezione della base che forni soltanto pessime immagini, e di { 10$\bar{1}$ } che ne dette solo di mediocri.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N.	Media	Calc.
(100) : (010)	74° 57′ — 75° 27′	26	75° 14′ 30″	—
(100) : (110)	52 11 — 52 28	8	52 23 30	52° 22 $^3/_4$′
(100) : ($\bar{1}$00)	29 13 — 29 42	6	29 31 30	29 31
(100) : (10$\bar{1}$)	37 12 — 37 52		37 32	37 37 $^1/_4$

La sfaldatura secondo la base è netta e facile.

Doppia rifrazione abbastanza energica, positiva. Nessuna traccia di anomalie ottiche.

I cristalli di $Sn(OH)^6K^2$ sono incolori o leggermen e giallognoli, trasparenti. Stando all'aria d ventano rapidamente bianchi, opachi.

Piombato potassico $Pb(OH)^6K^2$.

Sistema cristallino: romboedrico

$$\alpha = 70^0\,10'\,26'' \qquad (a : c = 1 : 1{,}9518)$$

Forme osservate ^{r}} 100 { ^{s}} 110 { ^{c}} 111 {, le quali si riuniscono in due combinazioni } 100 { } 111 { e } 100 { } 110 { } 111 {, delle quali l'ultima è molto più

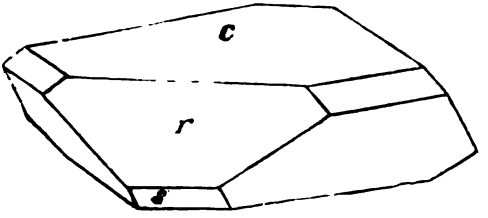


Fig. 2.

frequente dell'altra, che è decisamente rara. I cristalli sono tutti più o meno tabulari secondo la base, e spesso si riducono a sottilissime laminette. La base è sovente sostituita da facce curve

poco discoste dalla sua posizione e solo di rado presenta facce ben misurabili. Dopo la base la forma più sviluppata è generalmente $\{100\}$; qualche volta $\{100\}$ e $\{110\}$ hanno all'incirca uguale grandezza; $\{110\}$ spesso ha solo una parte delle sue facce. Geminati secondo $\{100\}$ sono rari.

Le figure 2 e 3 rappresentano i due tipi più comuni.

Le facce di $\{100\}$ e $\{110\}$ sono molto piane e splendenti ed hanno fornito ottime misure.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N.	Media	Calcolato
$(100):(0\bar{1}0)$	75° 9′ — 75°33′	12	75° 19′ 45″	—
$(111):(100)$	66 2 — 66 13	6	66 8	66° 4 ½′
$(100):(110)$	52 10 — 52 32	7	52 19 30	52 20
$(100):(0\bar{1}\bar{1})$	65 27 — 65 38	2	65 32 30	65 30 ¾
$(100):(\bar{1}00)$	—	1	29 16	29 20 ½

Sfaldatura abbastanza netta secondo la base.

Doppia rifrazione discretamente energica, positiva. Anche qui nessuna traccia, nelle sezioni basali, di anomalie ottiche.

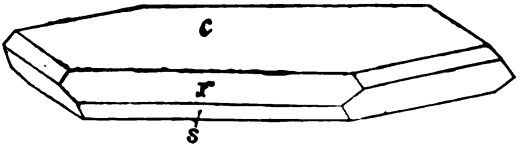


Fig. 3.

I cristalli di piombato potassico sono incolori, ma appena tolti dalla soluzione in cui si sono formati, ingialliscono rapidamente, poi più lentamente diventano bruno-rossigni, opachi, finchè perdono ogni splendore e diventano friabili e di colore marrone-scuro.

Come si è detto sopra, Regnault ha osservato degli « ottaedri », e secondo Klien i cristalli di piombato sarebbero dimetrici. È chiaro che un romboedro combinato con la base acquista l'aspetto di un ottaedro, se le otto faccie sono tutte all'incirca egualmente estese, come avviene anche in alcuni cristalli di $Sn(OH)^6K^2$. I cristalli

misurati da Klien sono identici ai miei, come dimostrano i suoi angoli. Lo spigolo terminale del suo ottaedro (104°32′) corrisponde benissimo all'angolo del romboedro $\{100\}$ da me osservato (104° 40′15″), mentre lo spigolo laterale di 119°52′ si avvicina molto all'angolo (100) : (110). I cristalli quindi esaminati da Klien dovevano presentare delle irregolarità nello sviluppo, così da simulare l'habitus dimetrico, mentre quelli da me studiati sono sicuramente romboedrici, come è dimostrato nettamente e dall'habitus e dalle numerose misure eseguite in cristalli regolarmente formati.

D'altronde basterebbe il fatto, constatato da Bellucci e Parravano, che nelle soluzioni di piombato potassico la cristallizzazione è provocata dalla introduzione di un cristallino di stannato, per rendere più che probabile l'isomorfismo tra i due composti, che è messo del resto fuori di dubbio dalle misure.

Platinato potassico $Pt(OH)^6K^2$.

Sistema cristallino: romboedrico

$$\alpha = 69^0\,11'\,4'' \qquad (a : c = 1 : 1{,}9952).$$

Forma osservata $\{100\}$.

I cristalli di questo composto sono per lo più riuniti in gruppi, avendo una grande tendenza all'associazione più o meno perfettamente parallela ed anche irregolare. I cristalli di questi gruppi sono abbastanza grandi, ma hanno le faccie curve e spezzettate. Vi sono però anche dei cristallini piccolissimi (spesso inferiori a 1 mm.) che sono invece di una regolarità veramente ideale e forniscono delle misure esattissime.

Nei cristalli grandi generalmente due facce parallele del romboedro dominano sulle altre, mentre nei piccoli e nei piccolissimi tutte le forme sono egualmente estese.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N.	Media
(100) : $(0\bar{1}0)$	74° 32′ — 75° 5′	40	74° 48′

Sfaldatura netta secondo la base, difficile però ad ottenersi, essendo i cristalli fragilissimi. Doppia rifrazione positiva, meno forte, sembra, che nello stannato e nel piombato.

Il colore dei cristalli è giallo-oro.

Anche i cristalli di platinato potassico ora studiati furono ottenuti provocando la cristallizzazione della soluzione mediante l'introduzione in essa di due cristallini di stannato.

Dalle ricerche cristallografiche del Dott. Zambonini, ora riportate, risulta adunque che i tre composti $Pt(OH)^6K^2$, $Sn(OH)^6K^2$ e $Pb(OH)^6K^2$ sono tra loro isomorfi. Vale a dire il platino, lo stagno ed il piombo, nelle forme tetravalenti, possono a vicenda sostituirsi in questo tipo di sali ossidrilati $Me(OH)^6X'_2$, senza portare notevoli variazioni nelle costanti geometriche, costituendo realmente una nuova serie di sali isomorfi.

Relazioni cristallografiche tra Pt^{IV}, Sn^{IV} e Pb^{IV} erano state sin qui trovate unicamente nel caso dei clorosali del tipo $MeCl^6X'_2$, ma ciò, come è noto, non ha valore probante perchè tali clorosali cristallizzano nel sistema monometrico.

Nel caso nostro si viene perciò a dimostrare per la prima volta l'esistenza di composti isomorfi tra Pb^{IV} e Pt^{IV} e viene a riaffermarsi l'isomorfismo tra Pb^{IV} e Sn^{IV} che finora posava sopra pochissime osservazioni ed era stato negato dal Retgers (1), il quale parlando infatti dei composti $MeCl^6X'^2$ così si esprime: « . . . indem nicht bloss Elemente, wie Silicium, Zinn und Blei, welche durchaus nicht isomorph sind . . . », e più oltre: « . . . , das Blei, welches mit Ca, Sr und Ba isomorph ist, stellt man in die Reihe des Kohlenstoff und Zinn, mit welchen es keine Isomorphie zeigt . . . ».

A quanto ci indica anche lo Zambonini, non si conoscono in proposito che le combinazioni tetrafeniliche di Pb, Sn e Si scoperte dal Polis (2) e studiate cristallograficamente dal Düsing e da Arzruni, ed il fluopiombato potassico $5KF, HF, PbF^4$ scoperto da Brauner (3), per il quale Urba dimostrò l'isomorfismo col composto corrispondente di stagno, descritto da Marignac.

Lo stretto isomorfismo fra i tre ossisali da noi studiat conferma quindi in modo indubbio l'analogia di costituzione di essi e si viene ad aggiungere alle numerose prove chimiche, sulle quali noi finora l'avevamo poggiata.

(1) Zeitschr. für anorg. Chemie, *12*, 105, 110. 1896.
(2) Berichte *19*, 1016 (1886); 22, 2918 (1889).
(3) Zeitschr. für anorg. Chemie. *7*, 1 1894.

Nella nostra serie di ossisali si paragonano composti di Pt^{IV}, Sn^{IV} e Pb^{IV}, di elementi cioè che appartengono a due gruppi tanto differenti del sistema periodico, fatto del resto che si riscontra generalmente in tutte le serie di sali isomorfi che ci offre la chimica cristallografica. Potrebbe sembrare strano questo paragone che sorge fra composti del piombo e dello stagno con quelli del platino, qualora si volesse tener fermo uno stretto nesso tra l'isomorfismo ed il sistema periodico. Però se da una parte vi è una gran congerie di fatti che parla in favore delle relazioni tra isomorfismo e sistema periodico, dall'altro è pur vero che vengono sempre scoprendosi nuove relazioni di isomorfismo che il sistema periodico quasi escluderebbe.

Ha ben ragione quindi il Retgers (loc. cit.) di dire che oggi si opera abbastanza arbitrariamente prendendo a volte sì, a volte no, l'isomorfismo a sostegno del sistema periodico, il che è certo molto comodo, ma è anche antiscientifico.

Quello che appare finora si è che il vero isomorfismo si riscontra nei casi in cui vi è somiglianza di costituzione chimica, indipendentemente dai rigorismi del sistema periodico; nè deve quindi sorprendere la completa analogia, chimica e cristallografica, che salta fuori nel nostro caso fra composti dei tre elementi Pt^{IV}, Sn^{IV} e Pb^{IV}, per i quali finora non se ne conosceva alcuna.

Roma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Sui sali di Roussin.

Nota I di I. BELLUCCI e D. VENDITORI.

(*Giunta il 22 maggio 1905*).

Pochi argomenti della chimica minerale sono stati oggetto di così numerose ricerche come i nitrosolfuri di ferro, composti ai quali è tuttora legato il nome di Roussin che li scoprì nel 1858.

Sono tanti i metodi di preparazione finora adoperati per ottenere questi nitrosolfuri, tante le formule e le interpretazioni diverse date loro anche in Memorie recenti, che oggidì in quel campo

regna una grande confusione specie per quel che riguarda l'incertezza circa i varii tipi di nitrosolfuri che esistono realmente

L'intraprendere tuttavia, come noi abbiamo fatto, uno studio sulla costituzione dei sali di Roussin, per quanto il problema si mostri ben arduo a risolversi completamente, presenta a parer nostro, una notevole importanza potendo da esso derivarne nuove conferme o nuove vedute sulla vera funzione che nella costituzione dei sali inorganici esercitano le molecole di biossido di azoto (NO). La presenza di queste molecole, finora singolarmente ristretta ad alcuni pochi composti complessi derivati dai tre omologhi ferro, rutenio, ed osmio, si troverebbe infatti esplicata in massimo grado nei nitrosolfuri doppi di ferro, in alcuni dei quali suole ammettersi fino ad oggi l'esistenza di ben sette molecole di NO (es. $Fe^4(NO)^7S^3K$).

A rendere più difficili le nostre ricerche, oltre l'accennata complessità delle molecole dei nitrosolfuri, si aggiungeva d'altro lato la stabilità molto limitata di questi sali, i quali, anche nelle ordinarie condizioni, hanno notevole tendenza a decomporsi, specialmente sotto l'influenza della luce. Ed è ciò che spiega in gran parte come lo studio della costituzione dei sali di Roussin abbia fino ad oggi attirato soltanto in modo del tutto superficiale l'attenzione dei chimici, ed esista a tale riguardo una completa lacuna.

Prima di iniziare però un tale studio era assolutamente necessario che noi eseguissimo un lavoro di riordinamento, sia critico che sperimentale, di tutte le discordanti cognizioni che trovansi accumulate in riguardo alla preparazione ed alla composizione dei sali di Roussin, onde trarne anzitutto delle conclusioni sul vero valore da attribuirsi alle diverse formole assegnate a questi sali.

In questa prima Nota, limitandoci a ciò, diamo infatti in una parte storica un ragguaglio cronologico, nel modo più breve che ci sarà possibile, dei metodi di preparazione e delle formole che sono state attribuite dai varii chimici ai sali di Roussin. Nella nostra esposizione terremo di mira i nitrosolfuri che prendono origine direttamente nella reazione di Roussin e non i prodotti delle loro demolizioni (tra cui molto importanti quelli che si ottengono per azione degli idrati alcalini), che solo potranno interessarci quando ci addentreremo nello studio della loro costituzione. Facciamo seguire poi una prima parte sperimentale nella quale abbiamo ripe-

tuto ove occorreva i metodi seguiti dai varii chimici per preparare i sali di Roussin, analizzando i prodotti che rispettivamente se ne ottengono. In tal modo, basandoci in parte sulle conoscenze che già si avevano e sull'esame critico di queste, in parte sulle nostre ricerche, abbiamo potuto concludere, in questa prima fase del nostro lavoro, che i varii metodi di preparazione finora adoperati, da Roussin in poi, portano tutti direttamente ad un tipo unico di nitrosolfuri. Siamo così riusciti a limitare nettamente il materiale di studio per le ulteriori ricerche, eliminando ogni altro tipo di composto, la cui esistenza ed interpretazione si doveva, come vedremo, o a difetto di preparazione, o a deficienza di metodi analitici, o soprattutto ad insufficiente purificazione dei prodotti ottenuti prima di sottoporli all'analisi.

PARTE STORICA.

Nel 1858 Roussin [1] mescolando due soluzioni, l'una di solfidrato di ammonio, l'altra di nitrito di potassio e versando in questo miscuglio una soluzione di solfato ferroso, notò che, scaldando prolungatamente all'ebollizione, quasi tutto il voluminoso precipitato nero dapprima formatosi entrava in soluzione e da tale liquido intensamente colorato deponevasi per raffreddamento una grande quantità di cristalli neri. Questo nuovo composto, caratterizzato da una grandissima solubilità nell'etere etilico, conteneva Fe, S, NO, H. Roussin, in base alle sue analisi, gli attribuì la formula:

$$Fe^3(NO)^4S^5H^2,$$

chiamandolo *nitrosolfuro di ferro.*

Nel 1863 Porzczinsky [2] modificò il metodo di preparazione di questo composto. Egli saturò una soluzione di solfato ferroso con biossido di azoto: vi aggiunse quindi fino a reazione neutra una soluzione di solfidrato sodico. Dopo aver riscaldato tale miscuglio a 100° filtrò ed ottenne così il composto nero cristallino cui assegnò però la formola:

$$Fe^3(NO)^4S^3, 2H^2O.$$

(1) Ann. de chim. et phys. [3] 52, 285; Bull. Soc. Chim., febbraio 1860.

(2) Ann. der Pharm.. 125, 302.

Nel 1865 J. O. Rosenberg [1] ripreparò il nitrosolfuro di ferro secondo il metodo Roussin. In base a numerose analisi stabili per esso l'altra formula:

$$Fe^6(NO)^{10}S^5, 4H^2O.$$

Nel 1879 Demel [2] preparò anche esso il nitrosolfuro di ferro seguendo il metodo di Roussin. L'A. notò però che in tale composto l'azoto non trovavasi combinato soltanto con l'ossigeno, come i chimici precedenti avevano fino allora ammesso, ma anche con l'idrogeno e ciò per il fatto che il nitrosolfuro scaldato con soluzione di idrato potassico svolgeva forti quantità di ammoniaca (egli aveva, come Roussin, adoperato nella preparazione SO^4Fe, NO^3K, $SHNH^4$). Determinò quindi l'azoto sia col metodo di Dumas, sia con quello di Will e Warrentrapp e trovò che la quantità di azoto risultante da questo ultimo metodo analitico, richiedeva, onde formare dei gruppi ammidici, esattamente la quantità di idrogeno che la sostanza, a mezzo della combustione con cromato di piombo, aveva realmente dimostrato di contenere. Demel ritenendo così provata l'esistenza dei gruppi ammidici assegnò perciò al nitrosolfuro la formola:

$$Fe(NO)S\ (NH^2).$$

Nel 1879 J. O. Rosenberg [3] in una seconda Memoria mise in rilievo per il primo un fatto del più alto interesse, sfuggito a lui stesso in precedenza ed a tutti gli altri chimici citati, e che cioè il nitrosolfuro di ferro preparato con la reazione tripla di Roussin (NO^3K, SO^4Fe, $SHNH^4$) contiene sempre una parte del suo azoto sotto forma di ammonio. Si ottiene cioè col metodo di Roussin un nitrosolfuro di ferro e di ammonio e sostituendo nella preparazione al solfuro di ammonio i solfuri di sodio o di potassio, si giunge rispettivamente ai sali di sodio e di potassio dello stesso tipo del sale ammonico. A questi sali, e per essi consideriamo il sale potassico, Rosenberg assegnò la nuova formola:

$$Fe^8(NO)^{18}S^9K^8, 19H^2O.$$

(1) Acta Universit. Lundens. 2, III, 1-28, Berichte 3, 312.
(2) Berichte der Wiener Akad. 78, 660; Berichte 12, 461.
(3) Berichte 12, 1715.

Rosenberg espone poi in questa sua nota delle osservazioni critiche sulla Memoria di Demel, sopra citata. Egli giustamente fa notare come il quantitativo di azoto ottenuto col metodo di Will-Warrentrapp può in egual modo derivare tanto dai gruppi ammonici che dagli ammidici, ma non esclusivamente da questi ultimi come Demel ha ritenuto. Rosenberg perciò, mettendo in rilievo che il sale originario di Roussin (preparato con $SHNH^4$) contiene sicuramente dei gruppi ammonici, consiglia di accogliere col massimo riserbo la formola ammidica di Demel.

Nello stesso anno 1879 Pawel [1] preparò il sale di Roussin ponendo a reagire SO^4Fe, NO^2K ed SHNa (non $SHNH^4$, come avevano impiegato i chimici precedenti): ottenne in tal caso un nitrosolfuro di ferro e di potassio confermando così, in accordo con Rosenberg, la presenza di una base alcalina nel sale di Roussin. L'A. indica in questa Memoria alcune modificazioni introdotte per migliorare il rendimento del metodo Roussin e pone per primo delle grandi cure nella purificazione del prodotto. Egli non confermò però la formola di Rosenberg, ma dette per il sale di potassio da lui preparato la formula:

$$Fe^7(NO)^{12}S^5K^2, 2H^2O.$$

Secondo Pawel le differenze così grandi trovate dai chimici precedenti nei dati relativi alla composizione del sale di Roussin, hanno la loro spiegazione nel fatto che Roussin, Rosenberg e Demel avevano sottoposto all'analisi un sale (preparato da SO^4Fe, NO^2K, $SHNH^4$) che in realtà non era che un miscuglio impuro e già decomposto dei sali di potassio e di ammonio, mentre Porzczinsky (aggiunta di SHNa ad una soluzione di NO nel SO^4Fe) aveva analizzato un sale di sodio impuro di solfo e già parzialmente decomposto. Vale a dire, secondo Pawel, con i metodi di Roussin, Porzczinsky, Rosenberg e Demel si giunge ad un miscuglio di diversi sali (di potassio e di ammonio) dello stesso acido, unito ad impurezze di solfo e più o meno alterato, sovratutto per i metodi non opportuni di purificazione e di essiccamento.

Anche Pawel, a somiglianza di Rosenberg, combatte la formola

[1] Berichte *12*, 1407.

di Demel, asserendo che questi doveva necessariamente esser giunto ad un miscuglio dei sali di potassio e di ammonio.

A queste critiche di Rosenberg e di Pawel replica con una breve Nota Demel [1]. Questi, insistendo tuttavia nella sua prima opinione, mette in rilievo come le percentuali delle sue analisi, eseguite su prodotti di diversa preparazione escludano con la loro grande concordanza l'ipotesi di un miscuglio, tanto più che egli non ha mai riscontrato, come vorrebbe Pawel, la presenza del potassio nei sali da lui analizzati. Egli conferma perciò la sua formola ammidica.

Sempre nello stesso anno 1879, Pawel [2] pubblica una seconda Memoria relativa al sale di Roussin, nella quale indica altre condizioni anche migliori per preparare questo sale.

Mettendo a reagire in speciali condizioni solfato ferroso, nitrito sodico e solfuro sodico Pawel ottenne il sale sodico:

$$Fe^7(NO)^{12}S^5Na^2 , 4H^2O$$

di tipo perfettamente eguale al sale potassico già da lui precedentemente analizzato. Così agendo invece che col solfuro sodico, col solfuro di ammonio ottenne il sale ammonico $Fe^7(NO)^{12}S^5(NH^4)^2$, , $2H^2O$, dal quale, per riscaldamento con i rispettivi idrati, potè preparare i sali di calcio, di bario e di magnesio, che Pawel però non analizzò a causa della loro grande decomponibilità. Agendo poi sul sale di bario con i rispettivi solfati si giunge ai sali dei metalli pesanti, i quali parimenti si decompongono con estrema facilità. Pawel considerò in ogni modo questi nitrosolfuri come sali di un unico acido, appartenenti tutti al tipo $Fe^7(NO)^{12}S^5X'_2$, , xH^2O.

Nel 1882 compare ancora una terza Memoria di Pawel [3] nella quale questi, pur seguendo sempre la reazione tripla di Roussin, modifica ancora ed in modo rilevante le condizioni di preparazione dei nitrosolfuri. In questa Memoria Pawel dà per il sale potassico la formola:

$$Fe^4(NO)^7S^3K , H^2O$$

(1) Berichte *12*, 1948.
(2) Berichte *12*, 1849.
(3) Berichte *15*, 2600.

differente, come vedesi, da quella che egli aveva stabilito per questo sale nelle due Memorie precedenti. Così per i sali di ammonio e di sodio stabilisce le nuove formole:

$$Fe^4(NO)^7S^3NH^4 , H^2O \qquad Fe^4(NO)^7S^3Na , 2H^2O.$$

e prepara anche un sale di tallio $Fe^4(NO)^7S^3Tl , H^2O$, per precipitazione dal sale sodico con solfato talloso.

Pur adoperando nella preparazione di nitrosolfuri il solfocarbonato di sodio od il sale di Schlippe (che si decompone in $Sb^2S^5 + SNa^2$) Pawel [1] ottenne nitrosolfuri dello stesso tipo $Fe^4(NO)^7S^3X$, , xH^2O.

Dopo questi interessanti lavori di Pawel si giunge fino al 18 2 nel quale anno Marchlewski e Sachs [2] prepararono di nuovo il sale di Roussin seguendo il metodo di questo con le modificazioni indicate da Pawel nella sua ultima Memoria. Ottennero in tal modo un sale potassico ed uno talloso:

$$Fe^4(NO)^7S^3K \qquad Fe^4(NO)^7S^3Tl , H^2O$$

che chiamarono *eptanitrosolfuri doppi di ferro*, confermando così, come vedesi le formole date da Pawel per questi sali nella sua ultima Memoria (ad eccezione, per il sale potassico, di una molecola di acqua).

I due chimici ora citati, dopo aver stabilito, con metodi di purificazione e con analisi molto accurate, che realmente questi nitrosolfuri sono composti unici e ben definiti, si posero a ricercare, se i prodotti ottenuti da Roussin e Rosenberg fossero identici a quelli da loro ottenuti, ossia eptanitrosolfuri di ferro più o meno impuri, ovvero fossero effettivamente di tipo diverso. Seguendo accuratamente per la preparazione dei nitrosolfuri i metodi indicati da ognuno dei chimici ora accennati, stabilirono che nelle singole reazioni si ottengono miscugli, più o meno impuri, di sali (di potassio e di ammonio) tutti appartenenti però al tipo degli eptanitrosolfuri

(1) Mentre Löw (Chem. Centralblatt *1865*, 948), in eguali condizioni di reazione credette di aver ottenuto il composto $Fe^4S^3C(NO)^6$, e con il sale di Schlippe il composto $(Fe^4S(NO)^6 . Sb^2S^3)$.

(2) Zeitschr. für anorg. Chem. 2, 175.

$Fe^4(NO)^7S^3X', xH^2O$.

Marchlewski e Sachs, a simiglianza di Pawel, conclusero cioè che i nitrosolfuri ottenuti finora direttamente col metodo di Roussin, più o meno modificato, corrispondevano tutti alla formola generale ora accennata.

Seguono nel 1895 Hoffmann e Wiede [1] i quali analizzarono alcuni nitrosolfuri che ottennero parimenti del tipo $Fe^4(NO)^7S^3X'$, , xH^2O. Così oltre il sale di tallio $Fe^4(NO)^7S^3Tl$ analizzarono anche un sale di cesio ed uno di rubidio, pochissimo solubili in acqua, delle formole rispettive:

$Fe^4(NO)^7S^3Cs$, H^2O $Fe^4(NO)^7S^3Rb$, H^2O

ottenuti per precipitazione dal sale sodico a mezzo dei rispettivi cloruri.

Gli AA. stessi facendo passare una corrente di NO in una sospensione acquosa di solfuro di ferro, ottennero notevoli quantità del sale ammonico $Fe^4(NO)^7S^3(NH^4)$, H^2O senza che nella reazione vi fosse stato aggiunto alcun composto ammonico. L'ammoniaca erasi in tal caso formata, secondo gli AA., per parziale riduzione dell' NO a mezzo del solfuro di ferro.

Hofmann e Wiede prepararono anche lo stesso sale ammonico facendo agire una corrente di NO su un miscuglio di idrato ferroso e di solfuro di carbonio saturato con ammoniaca, ovvero anche su un semplice miscuglio di idrato di ferro e di solfuro di carbonio.

L'ultima Memoria relativa ai nitrosolfuri compare nel 1896 per opera di Marie e Marquis [2]. Questi impiegando per la preparazione del sale di Roussin un miscuglio di SO^4Fe , NO^2Na , SNa^2 , notarono che in ambiente neutro non si formavano tracce di nitrosolfuri, ma che bastava aggiungere una goccia di un acido qualunque per ottenerne subito una copiosa formazione.

Deducendo da ciò che il processo Roussin non dà risultati che in soluzione leggermente acida (e sarebbe allora, secondo essi, l'acido nitroso libero che agirebbe sul solfuro di ferro) prepararono

(1) Zeitschr. für anorg. Chem. *9*, 295.
(2) Compt. Rend. *122*, 137.

il nitrosolfuro sospendendo del solfuro di ferro di fresco ottenuto in una soluzione di nitrito sodico: mantenendo poi tale miscuglio su b. m. vi fecero agire per più ore una corrente di anidride carbonica fino a che tutto il solfuro di ferro era scomparso. Dalla soluzione così ottenuta, ricavarono un composto nero cristallino cui assegnarono la formola:

$$Fe^3S^2N^5O^6 + 1{,}5\,H^2O$$

giungendo in tal modo ad un composto *esente di alcali.*

Per formarsi un concetto maggiormente sintetico della parte storica sovra esposta troviamo opportuno fare un breve riassunto di essa, insieme ad alcune osservazioni.

Riassumiamo anzitutto i varii metodi di preparazione del sale di Roussin, fermandoci prima a quegli AA. che hanno seguita, più o meno modificata, la reazione tripla, originaria di Roussin. Nel quadro qui sotto riportiamo le quantità delle sostanze (solfato ferroso, nitrito alcalino, solfuro alcalino), messe in reazione dai singoli chimici, riferite a 100 p. di solfato ferroso.

	SO^4Fe , $7H^2O$	NO^2K	NO^2Na	SNa^2	$SH\,NH^4$	SHK
Roussin	100	60	—	43	—	—
Demel	100	60	—	—	120 cmc. (1)	—
Rosenberg	100	76	—	—	570 cmc.	—
Pawel I	100	114	—	43	—	—
Pawel II	100	114	—	57	—	—
Pawel III	100	—	22	—	—	35
March. e Sachs	100	—	22	—	—	35

Appaiono a prima vista le notevoli diversità che corrono nelle singole preparazioni tra le proporzioni relative delle tre sostanze reagenti, senza por mente alle grandi differenze di diluizione nell'acqua e di temperatura a cui furono effettuate le varie reazioni. Pawel che ha stabilito nella sua ultima Memoria (loc. cit.) le proporzioni delle tre sostanze reagenti, secondo le quali si ha finora il miglior rendimento nella preparazione del sale di Roussin, fa notare che se in tale preparazione si eccede, al disopra di de-

(1) Preparato da soluz. di NH^3 concentr., saturata con gas solfidrico.

terminate quantità, con una qualunque delle tre sostanze non si ha che un rendimento minimo, sempre molto impuro, e possono anche non ottenersi traccie di nitrosolfuro. Ciò ben spiega come i primi chimici sieno giunti ad interpretare così differentemente i composti ottenuti.

Alla reazione tripla di Roussin debbonsi poi aggiungere i tre metodi di:

Porzczinsky: azione di NO su soluzione di SO^4Fe e neutralizzazione successiva con solfuro sodico.

Hofmann e Wiede: azione di NO { su solfuro di ferro sospeso in acqua / su idrato ferr. + S^2C satur. con NH^3 / su idrato di ferro + S^2C .

Marie e Marquis: azione di CO^2 su un miscuglio di NO^2Na + SFe.

Diamo ora uno sguardo alle formole attribuite dai vari AA. ai nitrosolfuri ottenuti con i suddetti metodi:

Roussin	$Fe^3(NO)^4S^5H^2$
Porzczinsky	$Fe^3(NO)^4S^3$, $2H^2O$
Rosenberg I	$Fe^6(NO)^{10}S^5$, $4H^2O$
Demel	$Fe(NO)\,S\,(NH^2)$
Rosenberg II	$Fe^8(NO)^{18}S^9K^8$, $19H^2O$
Pawel I, II	$Fe^7(NO)^{12}S^5K^2$, $2H^2O$
Pawel III	$Fe^4(NO)^7S^3K$, H^2O
Marchlewsky e Sachs . .	$Fe^4(NO)^7S^3K$
Hofmann e Wiede . . .	$Fe^4(NO)^7S^3NH^4$, H^2O
Marie e Marquis , . .	$Fe^3N^5O^6S^2$, $1{,}5H^2O$

dalle quali apparisce come a giungere fino a Rosenberg (II) non si fosse ancora ammessa nei sali di Roussin, come realmente vi esiste, la presenza costante di una base alcalina.

Potremmo ora far seguire in un quadro il riassunto di tutte le percentuali ottenute dai suddetti chimici, analizzando i sali di Roussin, però fino alle Memorie di Pawel troveremmo per esse le più forti discordanze, fatta eccezione delle percentuali relative al dosaggio del ferro, le quali offrono una relativa concordanza e rendono possibile un raffronto. Ciò che facciamo qui sotto:

	Roussin	Porzezinsky	Demel	Rosenberg
Fe % .	37,0	39,9	37,12	38,7

Pawel		Marchlewski e Sachs	Hofmann e Wiede	Marie e Marquis
I	II			
38,26,	37,92	38,30	39,3	38,64

A proposito di queste ultime percentuali è poi a notare che i nitrosolfuri analizzati dai vari chimici non erano tutti della stessa base alcalina, ma, a seconda della varietà impiegata di nitrito e di solfuro alcalino, contenevano sodio, potassio ed ammonio od anche miscugli di queste basi. Si hanno tuttavia, come vedesi valori oscillanti nelle percentuali del ferro da un minimo di 37 ad un massimo di 39,9, e se esaminiamo in raffronto i varii calcolati del ferro per i nitrosolfuri:

	Fe %
$Fe^4(NO)^7S^3K$	39,33
$Fe^4(NO)^7S^3K$, H^2O . . .	38,12
$Fe^4(NO)^7S^3Na$, $2H^2O$ . .	38,00
$Fe^4(NO)^7S^3NH^4$, H^2O . .	39,60

possiamo, come infatti lo dovremo, basandosi anche su questa relativa, ma pur sufficiente concordanza delle percentuali sperimentali del ferro, ritenere realmente che i sali di Roussin analizzati fino ad oggi, direttamente ottenuti con metodi così svariati, appartengono tutti allo stesso tipo, per ora rappresentato dalla formola: $Fe^4(NO)^7S^3X'$, xH^2O.

Dopo questo rapido sguardo ai dati storici passiamo ora come si è detto ad esporre una prima parte sperimentale del nostro lavoro.

PARTE SPERIMENTALE

Le accurate ricerche di Pawel e soprattutto di Marchlewski e Sachs (loc. cit.) hanno posto fuori di dubbio che con i metodi seguiti da Roussin, Demel e Rosenberg si giunge ad un miscuglio più o meno impuro di sali tutti appartenenti al tipo:

$$Fe^4(NO)^7S^3X', xH^2O \qquad (X = K, NH^4)$$

Questi ultimi tre chimici, a simiglianza di quello che poi fecero Pawel e Marchlewski e Sachs, hanno preparato, come si è visto, i nitrosolfuri facendo agire, sebbene in quantità diverse, sul solfato ferroso un nitrito alcalino (di sodio o di potassio) ed un solfuro o solfidrato alcalino (di sodio, ammonio o potassio). Era logico ammettere anche a priori che, data l'eguaglianza in linea generale della reazione, dovessero questi chimici esser giunti, a parte la purezza del prodotto ed il maggior o minor rendimento, allo stesso tipo di nitrosolfuri.

Spetta a Pawel il merito di avere stabilito per il primo, a forza di ripetuti tentativi e sempre mantenendosi fedele alla reazione primitiva di Roussin, le proporzioni più opportune delle tre sostanze reagenti, seguendo le quali si ha veramente un buon rendimento di nitrosolfuro.

Noi abbiamo creduto anzitutto opportuno di preparare il sale di Roussin secondo le norme indicate da Pawel per il sale potassico, nella sua ultima Memoria [1]. Il bellissimo prodotto cristallino, nero-lucente, che così si ottiene, ricristallizzato per tre volte dall'acqua, (a 70°) sempre con l'aggiunta di poche gocce di potassa diluita, come consiglia Pawel, venne conservato sopra cloruro di calcio, al riparo dalla luce. In queste condizioni si mantenne inalterato e potè così sottoporsi all'analisi.

Circa i metodi da noi impiegati per analizzare questo nitrosolfuro di ferro e di potassio dobbiamo notare che:

1. Il *ferro* ed il *potassio* si determinarono arroventando debolmente il composto, aggiungendo poi qualche goccia di acido nitrico e riportando a secco. Si calcinava quindi in presenza di acido solforico: si aveva in tal modo un residuo costituito da Fe^2O^3 + + SO^4K^2 che si lisciviava con acqua, pesando l' Fe^2O^3 rimasto indisciolto, ed il solfato alcalino asportato. Ovvero si dosava il ferro,

[1] Si aggiungono ad una soluzione bollente di gr. 35 di NO^2K in 400 cm³. di acqua cmc. 400 di solfidrato di potassio (preparato da gr. 44 di KHO): si riscalda di nuovo fino ad incipiente ebollizione e si aggiunge a poco a poco ed agitando frequentemente una soluzione di gr. 159 di $SO^4Fe, 7H^2O$ in 1200 cm³. di acqua addizionata di una goccia di SO^4H^2 diluito. Si pone poi tale miscuglio su bagnomaria bollente per circa mezz'ora agitando frequentemente. Si filtra rapidamente per separare il precipitato verdescuro formatosi e si lascia il filtrato in riposo per 48 ore, dopo avervi aggiunto un pò di soluzione di potassa. Il sale cristallino depostosi viene cristallizzato due volte dall'acqua a 70°; viene raccolto dopo 48 ore e protetto dalla luce. Si ottengono così circa 30 gr. di sale puro. (Pawel, Berichte *15*, 2600).

trattando ripetutamente la sostanza su bagnomaria con acqua regia, e precipitando poi con ammoniaca.

2. L'*azoto* col metodo Dumas, mescolando bene la sostanza insieme a cromato di piombo, con lungo strato di CuO e con grandi guardie di rame ridotto (in forma di truccioli e spirali). L'azoto svoltosi non dava reazione col solfato ferroso.

3. Lo *zolfo* come solfato di bario, disaggregando cautamente la sostanza con miscuglio di $CO^3Na^2 + MgO$, ovvero col metodo Carius.

4. L'*acqua* arroventando la sostanza in lenta corrente di anidride carbonica (in presenza di cromato di piombo e di spirali di rame ridotto) e raccogliendola in tubi a cloruro di calcio. L'acqua svoltasi aveva reazione neutra.

Riferiamo qui i risultati analitici da noi ottenuti:

I Sost. gr. 0,4184, gr. 0,2284 Fe^2O^3, gr. 0,0583 SO^4K^2
II Sost. gr. 0,4650, gr. 0 2566 Fe^2O^3, gr. 0,0680 SO^4K^2
III Sost. gr. 0,5046, gr. 0,5943 SO^4Ba,
IV Sost. gr. 0,3653, gr. 0.4388 SO^4Ba,
V Sost. gr. 0,2151, cm^3. 30,3 N (a 15°,5 ed a 758,2 mm.)
VI Sost. gr. 1,3560, gr. 0,0504 H^2O.

	Trovato						Trovato Pawel (III)	Calcolato per $Fe^4(NO)^7S^3K, H^2O$
	I	II	III	IV	V	VI		
Fe	38,21	38,63	—	—	—	—	37,92	38,12
S	—	—	16,20	16,52	—	—	16.42	16,37
N	—	—	—	—	16,39	—	16,53	16,73
K	6,26	6,57	—	—	—	—	6,60	6,66
H^2O	—	—	—	—	—	3,72	3,06	3,06

Il sale di Roussin preparato adunque con le norme indicate da Pawel nella sua ultima Memoria porta realmente ad ammettere per esso, come una delle probabili, la formola $Fe^4(NO)^7S^3K, H^2O$, stabilita per il primo da Pawel e poi confermata dai lavori di Marchlewski e Sachs (per quanto questi ultimi abbiano dato per il loro sale potassico la formola anidra $Fe^4(NO)^7S^3K$). A questa formola per ora ci atteniamo anche noi, senza entrare affatto in questa Nota nel merito intrinseco di essa, come più oltre avremo occasione di dire.

Pawel però nelle due prime Memorie, in cui asserisce di avere preparato questo sale adoperando altre proporzioni di nitrito e di solfuro alcalino, aveva stabilito, come si è visto, per i sali di potassio e di sodio le formole:

$$Fe^7(NO)^{12}S^5K^2\,,\,2H^2O\,. \qquad Fe^7(NO)^{12}S^5Na^2\,,\,4H^2O$$

Nell'ultima Memoria egli trasforma queste formole, senza dirne le ragioni, nelle altre:

$$Fe^4(NO)^7S^3K\,,\,H^2O \qquad Fe^4(NO)^7S^3Na\,,\,2H^2O$$

le quali apparentemente si presentano ben differenti, ma è facile vedere come sieno basate su percentuali quasi concordanti. Si hanno infatti i seguenti calcolati:

	$Fe^7(NO)^{12}S^5K^2,2H^2O$	$Fe^4(NO)^7S^3K,H^2O$	$Fe^7(NO)^{12}S^5Na^2,4H^2O$	$Fe^4(NO)^7S^3Na,2H^2O$
Fe	38,17	38,12	38,06	38,00
S	15,61	16,37	15,53	14,54
N	16,41	16,73	16,31	16,67
K	7,62	6,66	—	—
Na	—	—	4,46	3,91
H^2O	3,51	3,06	7,00	6,11

dal che può sicuramente dedursi che i sali di potassio e di sodio descritti da Pawel nelle prime due Memorie sono identici a quelli descritti nell'ultima sua Memoria: trattasi solo di interpretazione differente, secondo l'una o l'altra delle due formole, basate su percentuali analitiche molto concordanti.

Tutti i chimici (Roussin, Demel, Rosenberg, Pawel, Marchlewski e Sachs) che hanno impiegato la reazione tripla di Roussin, sono perciò giunti ad ottenere unicamente nitrosolfuri del tipo $Fe^4(NO)^7S^3X'\,,\,xH^2O$. Nitrosolfuri di tipo perfettamente eguale abbiamo visto che hanno pure ottenuto Hofmann e Wiede (loc. cit.) impiegando metodi differenti di preparazione. Rimanevano quindi da controllare soltanto, come discordanti da questo tipo, i dati di Porzczinsky e quelli recenti di Marie e Marquis.

Fermiamoci per primo al metodo di preparazione seguito dal Porzczinsky (aggiunta di solfidrato sodico ad una soluzione di NO nel solfato ferroso).

Pawel, senza basarsi su alcuna esperienza, ammette che Porzczinsky abbia in tal modo ottenuto il sale sodico (del tipo $Fe^4(NO)^7S^3X$, xH^2O) impuro di zolfo e giá parzialmente decomposto.

Anche Marchlewski e Sachs ammettono ciò, senza però darne neppure essi alcuna ratifica sperimentale.

Si presentava perciò a noi necessario di ripetere il metodo di Porzczinsky. Si è saturata infatti a temperatura ordinaria una soluzione di solfato ferroso (SO^4Fe, $7H^2O$; al 20 %) con NO fino a rifiuto e quindi vi si è aggiunta una soluzione di solfidrato sodico (ottenuta saturando con gas solfidrico una soluzione al 10 % di idrato) fino ad ottenere reazione neutra. Tale miscuglio lentamente evaporato su bagnomaria, mentre si decompone in gran parte, dà con rendimento molto scarso un insieme di cristalli setacei, neri, lucenti, aventi perfettamente l'aspetto e le proprietà del sale sodico $Fe^4(NO)^7S^3Na$, $2H^2O$.

Il prodotto ricristallizzato per due volte dall'acqua, seccato bene tra carta e protetto dalla luce, venne prontamente analizzato, avendo esso notevole tendenza a decomporsi.

I Sost. gr. 0,4538, gr. 0,2452 Fe^2O^3, gr. 0,0600 SO^4Na^2
II Sost. gr. 0.3814, gr. 0,2052 Fe^2O^3, gr. 0,0487 SO^4Na^2
III Sost. gr. 0,4711, gr. 0,2576 Fe^2O^3, gr. 0,0640 SO^4Na^2
IV Sost. gr. 0,6100, gr. 0,6621 SO^4Ba.

	I	II	III	IV	Trovato da Porzczinsky	Calcolato per $Fe^4(NO)^7S^3Na$, $2H^2O$
Fe	37,82	37,66	38,28	—	39,90	38,00
S	—	—	—	14,93	21.04	14,54
Na	4,28	4,14	4,40	—	—	3,91

Rimane così da noi dimostrato, come avevano supposto Pawel e Marchlewski e Sachs, che anche Porzczinsky aveva ottenuto un nitrosolfuro dello stesso tipo $Fe^4(NO)^7S^3X'$, xH^2O, adoperando un metodo che non si presta certamente, dato il rendimento molto scarso, alla preparazione di tali nitrosolfuri.

Rimaneva a controllare la formola di Marie e Marquis, che a priori trovavasi in troppo forte contrasto con tutte le conoscenze finora note in riguardo ai nitrosolfuri.

Marie e Marquis hanno sospeso, come si è detto, del solfuro di ferro di fresco preparato in una soluzione di NO^2Na (una parte

di FeS e tre parti di NO^2Na) e, mantenendo tale miscuglio su bagnomaria, vi hanno fatto agire per più ore una corrente di CO^2 fino a che tutto il solfuro di ferro era scomparso. Al composto nero cristallino che così ottennero essi assegnarono la formola $Fe^3N^5O^6S^2 + 1,5H^2O$, vale a dire Marie e Marquis sarebbero giunti in tali condizioni ad ottenere un composto esente di alcali in contradizione con tutto quello che da Rosenberg e Pawel in poi si conosce sui nitrosolfuri di ferro.

Noi abbiamo ripetuto, seguendolo in tutti i dettagli, il metodo di Marie e Marquis e siamo giunti così ad ottenere con un buon rendimento, in bellissimi aghi setacei, il nitrosolfuro di ferro e di sodio:

$$Fe^4(NO)^7S^3Na, 2H^2O$$

di tipo perfettamente identico a quello generale $Fe^4(NO)^7S^3X', xH^2O$ che abbiamo visto costantemente formarsi. Non si comprende come a Marie e Marquis sia sfuggita la presenza del sodio nel composto da essi ottenuto ed abbiano assegnato al prodotto la formola $Fe^3N^5O^6S^2 + 1,5H^2O$ asserendo *a sostegno di essa* che questa formola è molto vicina a quella data da Rosenberg nella sua prima Memoria ($Fe^6(NO)^{10}S^5, 4H^2O$). Marie e Marquis, che si sono spinti anche a dare al loro composto una formola di costituzione in base a prove del tutto insufficienti, hanno così mostrato di ignorare tutti gli estesi lavori eseguiti in proposito dal 1879 in poi, sia dallo stesso Rosenberg (2ª Memoria), sia da Pawel, da Marchlewski e Sachs, da Hofmann e Wiede.

Che il prodotto ottenuto da Marie e Marquis appartenga al tipo di nitrosolfuri $Fe^4(NO)^7S^3X', xH^2O$ lo dimostra anzitutto a priori la molto notevole concordanza delle percentuali che, ad eccezione ben si intende del sodio, si calcolano per l'una e l'altra formola:

	Calcolato per:	
	$Fe^3N^5O^6S^2 + 1,5H^2O$ (Marie e Marquis)	$Fe^4(NO)^7S^3Na, 2H^2O$
Fe	38,64	38,00
S	15,50	14,54
N	16,36	16,67
Na	—	3,91
H^2O	6,62	6,11

Riportiamo poi le analisi da noi eseguite sul sale sodico preparato col metodo di Marie e Marquis, analisi che vennero condotte con le stesse norme accennate per il sale potassico.

I Sost. gr. 0,4819, gr. 0,2609 Fe^2O^3, gr. 0,0625 SO^4Na^2
II Sost. gr. 0,4524, gr. 0,2442 Fe^2O^3, gr. 0,0584 SO^4Na^2
III Sost. gr. 0,4112, gr. 0,4487 SO^4Ba
IV Sost. gr. 0,1849, cm^3. 25,7 di N (a 15° ed a 759,7 mm.)
V Sost., gr. 1,3121, gr. 0,0864 H^2O.

	Trovato					Calcolato per
	I	II	III	IV	V	$Fe^4(NO)^7S^3Na$, $2H^2O$
Fe	37,90	37,79	—	—	—	38,00
S	—	—	15,01	—	—	14,54
N	—	—	—	16,30	—	16,67
Na	4,21	4,19	—	—	—	3,91
H^2O	—	—	—	—	6,58	6,11

Per quanto le analisi qui riportate lo dimostrino all'evidenza, tuttavia per provare ancor maggiormente che il nitrosolfuro di Marie e Marquis appartiene al tipo generale $Fe^4(NO)^7S^3X'$, xH^2O, abbiamo precipitato a temperatura ordinaria dalla soluzione di quel nitrosolfuro, il sale di tallio, pochissimo solubile, a mezzo di una soluzione di solfato talloso. Il sale di tallio, come si è visto, è stato per il primo preparato da Pawel (III) e poi ripreparato da Marchlewski e Sachs ed infine da Hofmann e Wiede, sempre partendo dal sale sodico o potassico per doppio scambio con una soluzione tallosa.

Il sale di tallio si ricristallizzò sciogliendolo in poco alcool e mantenendo la soluzione nel vuoto. Fu analizzato con i metodi usati da Pawel e poi nuovamente seguiti dagli altri AA. accennati. La soluzione cioè della sostanza, debolmente acida per acido cloridrico, fu trattata con zinco: il tallio separatosi sciolto in acido solforico diluito e precipitato, previa neutralizzazione della soluzione, con ioduro potassico. Nel filtrato, separato dal tallio, si fece agire l'idrogeno nascente e si dosò il ferro con soluzione $N/_{10}$ di MnO^4K.

I Sost. gr 0,2938, gr. 0,1306 JTl, cm^3. 15,4 MnO^4K $N/_{10}$
II Sost. gr. 0,3111, gr. 0,1348 JTl, cm^3. 16,35 MnO^4K $N/_{10}$
III Sost. gr. 1,2480, gr. 0,0338 H^2O

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$Fe^4(NO)^7S^3Tl$, H^2O
Fe	29,31	29,40	—	29,78
Tl	27,41	26,74	—	27,10
H^2O	—	—	2,71	2,39

Al nitrosolfuro di ferro e di tallio da noi ottenuto in tal caso appartiene adunque la formola $Fe^4(NO)^7S^3Tl$, H^2O (in concordanza con quello che hanno trovato Pawel (III) e Marchlewski e Sachs). Ciò che conferma in modo ancor più indubbio che il nitrosolfuro preparato col metodo di Marie e Marquis è del tipo $Fe^4(NO)^7S^3X$, $, xH^2O$ (1).

Possiamo perciò concludere che tutti i chimici che si sono occupati della preparazione dei sali di Roussin sono giunti sempre ad ottenere sali della formola generale: $Fe^4(NO)^7S^3X'$, xH^2O, tipo che abbiamo visto costantemente formarsi anche con metodi ed in condizioni di preparazione molto differenti. Non è da escludersi affatto che tale formola debba subire delle modificazioni per quel che riguarda le sette molecole di NO, ammesse generalmente da tutti i chimici a partire dal Roussin in poi, ma basate su prove del tutto superficiali ed insufficienti.

Nelle nostre determinazioni analitiche, come in tutte le analisi eseguite in proposito dai chimici precedenti, quello che manca per raggiungere il valore di 100, dopo avere sommate le percentuali del Fe, N, S e della base alcalina, si ritiene per differenza ossigeno.

Abbiamo poi visto che quasi tutti i nitrosolfuri (di Na, K, NH^4, Rb, Cs, Tl), anche se ottenuti per precipitazione (Rb, Cs, Tl) hanno nella loro costituzione almeno una molecola di acqua. Non

(1) A proposito del sale di tallio dobbiamo notare che Hofmann e Wiede hanno dato per esso la formola anidra $Fe^4(NO)^7S^3Tl$. Il contenuto di una molecola di acqua per un composto di così alto peso molecolare non importa, come qui sotto vedesi, che differenze ben minime nelle percentuali del ferro e del tallio:

	Calcolato per:	
	$Fe^4(NO)^7S^3Tl$ (Hofmann e Wiede)	$Fe^4(NO)^7S^3Tl$, H^2O (Pawel III, Marchlewski e Sachs)
Fe	30,50	29,78
Tl	27,80	27,10
H^2O	—	2,39

Le determinazioni di acqua da noi eseguite, scaldando la sostanza con cromato di piombo, in lenta corrente di anidride carbonica, unite alla concordanza delle percentuali, ci hanno fatto attribuire al nostro sale di tallio la formola idrata $Fe^4(NO)^7S^3Tl$, H^2O, in coincidenza, come vedesi, con i risultati di Pawel (III) e di Marchlewski e Sachs.

è del tutto escluso che quest'acqua con la sua presenza costante non possa intervenire a far parte della costituzione dei nitrosolfuri, per quanto l'esistenza di alcuni sali anidri, come ad es: $Fe^4(NO)^7S^3K$ (Marchlewscki e Sachs) ed $Fe^4(NO)^7S^3Tl$ (Hofmann e Wiede) facciano ritenere ben poco probabile quest' ipotesi.

Il valore reale dei dati analitici fino ad oggi ottenuti in riguardo ai sali di Roussin si restringe quindi soltanto a concludere con certezza che in essi sono contenuti Fe, N, S, e K nei seguenti rapporti atomici:

$$4Fe, 7N, 3S, 1K$$

mentre spetta allo studio della costituzione di questi singolari composti il decidere se effettivamente esistono nelle loro molecole 7 gruppi NO. Nè il fatto che questi nitrosolfuri possono anche ottenersi (metodo Porzczinsky) aggiungendo un solfidrato ad una soluz. di solfato ferroso saturo di NO, indica che i sette atomi di azoto debbano necessariamente trovarvisi allo stato di NO. Basti soltanto il ricordare, come già si è visto, che Hofmann e Wiede, (loc. cit.), facendo passare una corrente di NO in una semplice sospensione acquosa di solfuro di ferro ottennero notevoli quantità del sale ammonico $Fe^4(NO)^7S^3(NH^4),H^2O$, nella quale reazione è giuocoforza ammettere, come infatti ritengono questi due AA., che l'ammoniaca siasi formata per parziale riduzione dell' NO a mezzo del solfuro di ferro. E qui giova per l'appunto riflettere che nella preparazione dei nitrosolfuri si ha sempre di fronte agli ossidi dell'azoto (siano questi NO o provengano dalla demolizione dei nitriti alcalini) l'influenza riduttrice dei solfidrati.

Qualche speciale modo di produzione non è adunque sufficiente per ammettere nei sali di Roussin l'esistenza di 7 gruppi NO, senza escludere che questi possano realmente esistervi. Tutto ciò non potrà essere chiarito che dallo studio della costituzione di questi composti, studio che, come vedremo, può affrontarsi con svariati criteri e per numerose vie sia d' ind le genetica che analitica. Di esso torneremo prossimamente ad occuparci paghi per ora di aver potuto nettamente restringere e delimitare per le nostre successive ricerche quel materiale di studio che ci si era presentato così complicato e discorde.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

Forma semplicissima di Gasometro a pressione costante ma variabile a volontà.

Nota di MARIO BETTI.

(*Giunta il 1 febbraio 1905*).

Nei gasometri ordinariamente in uso nei laboratorii, detti di Mitscherlich o di Pepys, la pressione che sollecita il gas ad uscire va continuamente diminuendo a mano a mano che il recipiente inferiore si riempie di acqua. Quando si debba far passare per un tempo un po' lungo attraverso una serie di boccie di lavaggio o di altri purificatori una corrente gassosa, questa in breve va rallentando e spesso cessa del tutto. Occorre quindi regolare continuamente la chiavetta di uscita del gas e talora si è costretti a rinunziare all'ultima parte di esso contenuta nel serbatoio.

Questi inconvenienti lamentati già da molto tempo (1) si possono evitare impiegando i gasometri a campana nei quali per mezzo di pesi si raggiunge la pressione desiderata e con ingegnose disposizioni si compensano le continue variazioni inerenti sia alla diversa immersione della campana nel bagno idropneumatico, sia ai cambiamenti del livello del liquido nell'interno di essa. Ma questi apparecchi sono di una costruzione assai complicata ed il loro funzionamento è spesso irregolare per le variazioni nell'attrito delle puleggie e delle guide.

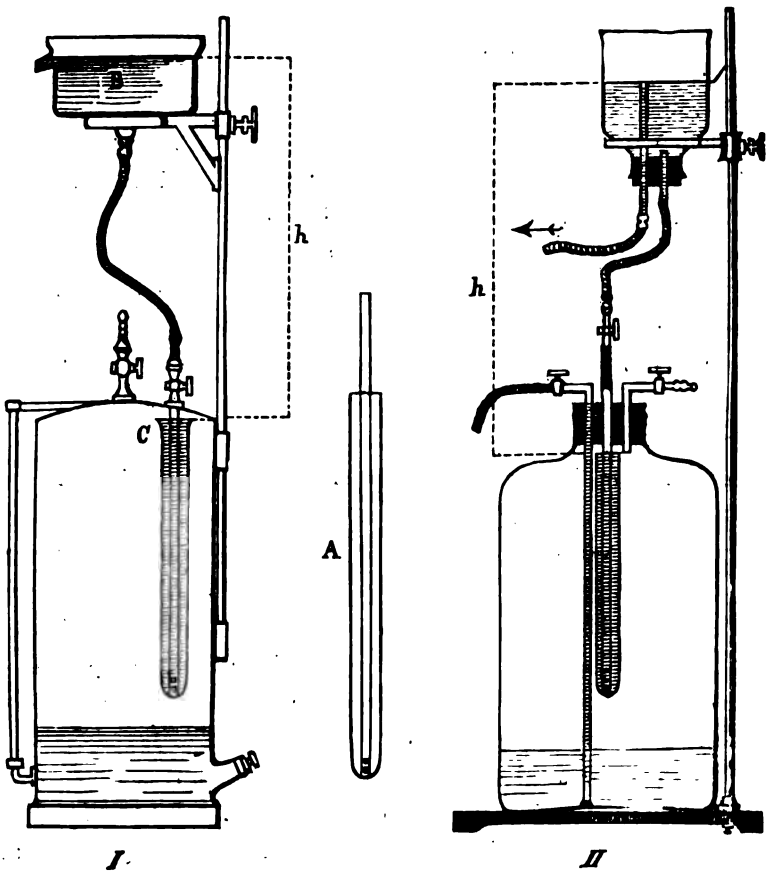
Soltanto pochi anni fa I. Riban (2) propose un gasometro, del tipo di quello di Mitscherlich, col quale mediante un tramezzo che divide il serbatoio del gas e forma una vaschetta supplementare nella parte superiore interna di esso, si possono realizzare i vantaggi desiderati.

Ma con una modificazione della più gran semplicità e senza diminuire sensibilmente la capacità utile del serbatoio del gas, si può ottenere dagli ordinarii gasometri che tutto il gas esca ad una pressione affatto costante.

La modificazione consiste essenzialmente nel sostituire al tubo

(1) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Ch.. *11*, 170, (1872), *16*, 198, (1877), *40*, 771, (1901.
(2) Bull. Soc. chim. de Paris, III, t. 23, pag. 222.

di afflusso dell'acqua, che negli ordinarii gasometri va fino al fondo del serbatoio del gas, due tubi concentrici (v. fig. in A) che all'estremità inferiore sono saldati insieme e comunicano fra loro per mezzo di alcuni fori, come i manometri in uso delle fabbriche del gas. Essi formano una *valvola idraulica* la quale per-



mette all'acqua della vaschetta B di penetrare nel gasometro traboccando per C, fino a che la forza elastica del gas non faccia equilibrio alla pressione della colonna di acqua di altezza *h*. Questa altezza corrisponde al dislivello fra il trabocco in C della valvola idraulica, e la superficie libera della vaschetta esterna.

Se per mezzo di un continuo afflusso di acqua procuriamo di mantenere costante il livello in B, potremo utilizzare tutto il gas contenuto nel serbatoio ad una pressione affatto immutabile. Que-

sta poi si può graduare opportunamente fissando a diversa altezza la vaschetta mobile B.

Un piccolo gasometro in vetro, del tipo ora descritto, si può agevolmente mettere insieme adoperando una bottiglia a collo largo, di dimensioni opportune. La valvola idraulica A è facile a costruirsi e per la vaschetta mobile serve ottimamente il cilindro esterno di un refrigerante a serpentino sufficientemente largo (V. fig. II). Anche con mezzi così semplici e con materiale a portata di mano in ogni laboratorio, si può ottenere che il gas abbia sempre una pressione sufficiente ed effluisca colla più grande regolarità, senza che sia necessaria la continua presenza dell'operatore, dando modo, quando occorra, di continuare gli esperimenti anche durante la notte.

Firenze, Istituto di Studi Superiori, Gennaio 1905.

Nuovo metodo di sintesi di derivati del fluorene e del difenile.

Nota di G. ERRERA e G. LA SPADA

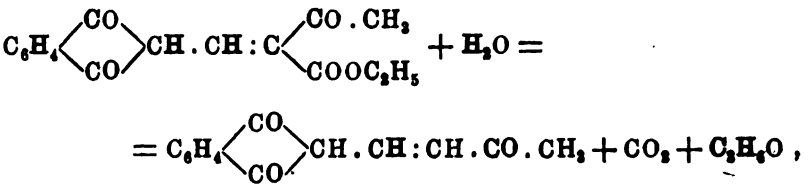
(*Giunta il 22 maggio 1905*).

Pochi sono i metodi sintetici di preparazione di derivati del fluorene attualmente conosciuti. O si parte dal fenantrenchinone e dai suoi derivati immediati, l'acido difenico e la fenantrenchinonmonossima, o dall'o-aminodifenilmetano e dall'o-aminobenzofenone. Il tentativo fatto recentemente da Diels e Bunzl [1] di ricorrere per lo stesso scopo a derivati del difenilmetano contenenti due atomi di bromo in posizione orto rispetto al metilene, non diede finora risultati concludenti.

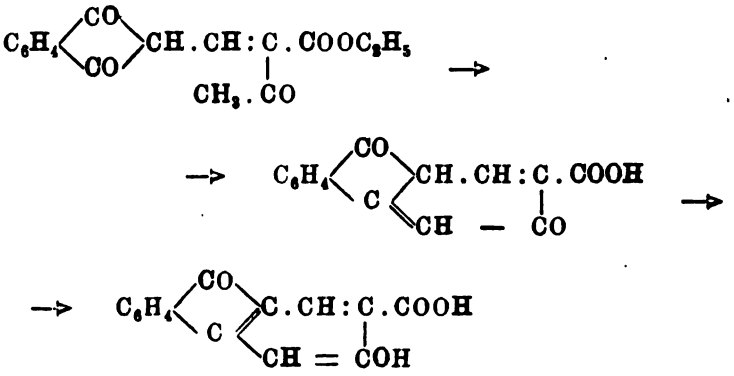
Una nuova via ci è stata suggerita dallo studio del prodotto di condensazione dell'indandione coll'etere etossimetilenacetacetico, l'etere indandionmetenilacetacetico già descritto da uno di noi in una precedente memoria [2]. Quest'etere che per opera delle basi

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XXXVIII, 1486, (1905).
[2] Errera e Casardi. Questa Gazzetta XXXV, I, 1. (1905).

diluite subisce la scissione chetonica, dando origine all'indandion-metenilacetone (loco citato)

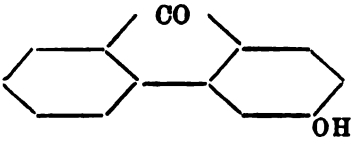


si comporta in modo diverso sotto l'azione della potassa concentrata; si elimina una molecola d'acqua e per condensazione ciclica si forma un derivato del fluorene, l'acido 3-ossi-fluorenon-2-carbonico.

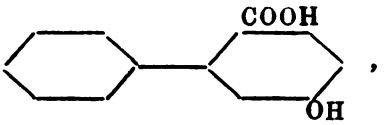


Che si tratti veramente di un ossiacido è provato dalla esistenza di due eteri monometilici, di un etere bimetilico e di due serie di sali.

Dall'acido per eliminazione di anidride carbonica si ottiene il 3-ossifluorenone

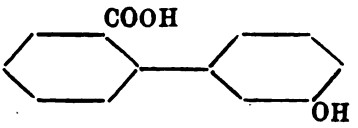


e da questo per fusione con potassa l'acido 3-ossidifenil-6-carbonico, la cui costituzione, rappresentata dalla formula



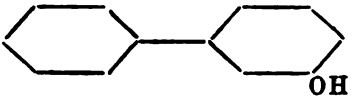
è stabilita dal fatto che dà, come unico prodotto di ossidazione, dell'acido benzoico. Per azione dell'acido solforico concentrato esso si ritrasforma prontamente, e già a freddo, nell'ossifluorenone primitivo.

Se poi nella fusione con potassa dell'ossifluorenone, accanto all'acido sopra accennato si formi anche l'isomero



non abbiamo potuto decidere per insufficienza di materiale.

Il sale di calcio dell'acido 3-ossidifenil-6-carbonico mescolato ad idrato di calcio e sottoposto a distillazione secca dà un nuovo ossidifenile

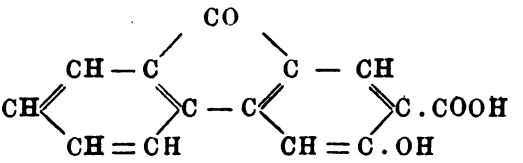


differente dall'orto e dal paraderivato attualmente conosciuti, e che per la sua origine non può essere che il meta. Rimane in tal modo completata la serie dei tre ossidifenili.

Sostituendo all'indandione i suoi derivati, e all'etere etossimetilenacetacetico altri composti etossimetilenici opportunamente scelti, si potrà dai corrispondenti prodotti di condensazione arrivare presumibilmente ad altri corpi del gruppo del fluorene. Ciò che ci riserbiamo di constatare.

PARTE SPERIMENTALE.

Acido 3 ossifluorenon-2-carbonico.



Il rendimento migliore, benchè sempre scarso, si ottiene facendo bollire per circa 20 minuti l'etere indandionmetenilacetacetico con potassa acquosa al 25 % (gr. 10 d'etere, cmc. 60 di soluzione potassica). Il liquido rosso che così si ottiene, si allunga con acqua, si filtra, se occorre, e si acidifica con acido cloridrico; il precipitato si fa bollire e quindi si lava con etere acetico finchè questo ultimo si colora in rosso, e la parte rimasta indisciolta si cristallizza dall'acido acetico. L'analisi dimostra che, come era da prevedere, insieme alla eliminazione d'acqua avviene pure la saponificazione dell'etere.

Da gr. 0,2559 di sostanza si ottennero gr. 0,0811 d'acqua e gr. 0,6563 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_8O_4$
C	69,94	70,00
H	3,52	3,33
O	26,54	26,67

L'acido 3-ossifluorenon-2-carbonico cristallizza in aghi gialli che fondono a 277°-279° decomponendosi, [1] è pochissimo solubile nell'acqua, che però si colora in giallo chiaro, ancor meno nell'acqua acidulata con acido cloridrico, che rimane incolora. Si scioglie poco anche nell'alcool, nella benzina, e nell'etere acetico, molto meglio nell'acido acetico e nello xilene bollenti. Malgrado possegga un solo carbossile, funziona come un acido bibasico, si discioglie infatti nella potassa e nella soda dando sali rossi facilmente solu-

[1] Fu riconosciuta come acido 3-ossifluorenon-2-carbonico impuro la sostanza fondente a 267°,5 di cui è parola nella nota di Errera e Casardi (loco citato pag. 5). Si vede che esso si forma pure, ma in piccolissima quantità, per azione delle basi diluite sull'etere indandionmetenilacetacetico.

bili nell'acqua, che però si precipitano sotto forma di aghi sottilissimi se si aggiunge un forte eccesso della base concentrata. Questi composti non furono analizzati, ma sono senza dubbio sali bimetallici, perchè vengono decomposti dall'acido acetico con formazione di sali di proprietà affatto diverse e contenenti un solo atomo di metallo.

Sale di potassio $C_{13}H_7O_2$-COOK. Fu preparato disciogliendo l'acido in potassa e precipitando con acido acetico. Scompare il colore rosso e si deposita una sostanza gialla, che si può cristallizzare dall'acqua e che contiene la quantità di potassio richiesta da un sale monometallico.

Da gr. 0,4122 di sale disseccato all'aria si ottennero gr. 0,1270 di solfato potassico.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_7O_4K$
K	13,93	14,02

Il sale è poco solubile nell'acqua, anche calda; se ne separa per raffreddamento sotto forma di polvere cristallina costituita da minutissimi aghi.

Sale di sodio $C_{13}H_7O_2COONa + 2H_2O$. Fu preparato sciogliendo a caldo l'acido in acqua contenente bicarbonato di sodio. Il liquido si colora in rosso, per raffreddamento però si deposita il sale monosodico colorato in giallo, che fu purificato ricristallizzandolo dall'acqua.

Gr. 0,5000 di sostanza disseccata all'aria perdettero per riscaldamento in istufa a 105° gr. 0,0574 d'acqua; disciolti e precipitati con acido cloridrico in eccesso diedero gr. 0,4066 d'acido, mentre le acque madri svaporate a secco e calcinate in presenza di acido solforico lasciarono gr. 0,1204 di solfato potassico.

E in cento parti:

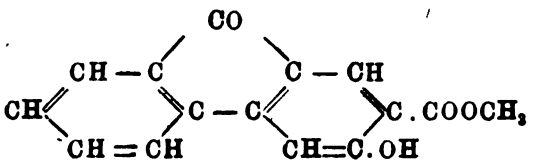
	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_7O_4Na + 2H_2O$
H_2O	11,48	12,08

		Calcolato per $C_{14}H_7O_4Na$
$C_{14}H_8O_4$	91,87	91,60
Na	8,81	8,78

Anche questo sale è poco solubile nell'acqua, un poco di più però del corrispondente sale potassico. Si presenta sotto forma di una polvere gialla cristallina, che al microscopio appare costituita da laminette allungate.

Sale d'argento $C_{13}H_7O_2COOAg$. Si ottiene per doppia decomposizione dal sale di sodio e si presenta sotto forma di un precipitato gialliccio gelatinoso, appena solubile nell'acqua bollente e che non annerisce sensibilmente alla luce.

Etere metilico dell'acido 3-ossifluorenon-2-carbonico.



L'acido non si eterifica col metodo di Fischer, probabilmente per la sua pochissima solubilità nell'alcool, nè migliori risultati si ebbero saturando con acido cloridrico l'alcool nel quale si trovava sospeso l'acido, finamente polverizzato. L'eterificazione avviene invece facilmente, anche a freddo, per azione dell'ioduro di metile sul sale d'argento, e fu completata riscaldando per un paio d'ore in tubo chiuso a 100°. Il prodotto ottenuto fu cristallizzato dallo xilene. L'analisi presentò qualche difficoltà perchè la sostanza brucia difficilmente, si ottennero però buoni risultati aggiungendo nella navicella un po' di spugna di platino.

Da gr. 0,2230 di sostanza si ebbero gr. 0,0832 d'acqua e gr. 0,5770 di anidride carbonica.

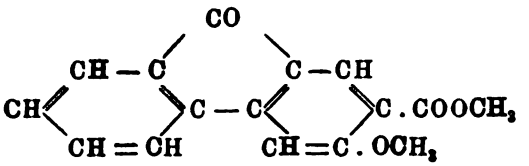
E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{10}O_4$
C	70,56	70,86
H	4,14	3,93
O	25,30	25,21

L'etere cristallizza in aghetti gialli fondenti senza decomposizione a 250°. È pochissimo solubile negli alcooli metilico ed etilico e nella benzina, anche caldi, meglio assai nello xilene bollente. Si

discioglie facilmente negli idrati alcalini, anche diluiti e freddi, dando liquidi rosso ranciati, non nei carbonati.

Etere metilico dell'acido
3-metossifluorenon-2-carbonico



Lo si ottiene dall'etere dianzi descritto sbattendolo a lungo con potassa acquosa e solfato di metile; la reazione avviene però stentatamente e buona parte dell'etere invece si saponifica. La sostanza separatasi dal liquido alcalino viene spremuta alla pompa, lavata e cristallizzata prima dall'alcool metilico, poi dalla benzina.

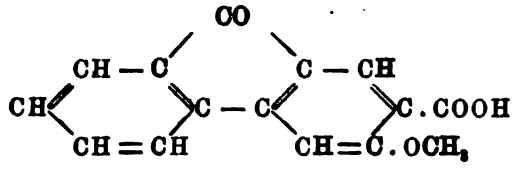
Da gr. 0, 2147 di sostanza si ebbero gr. 0,0896 d'acqua e gr. 0,5634 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{12}O_4$
C	71,56	71,64
H	4,63	4,48
O	23,81	23,88

L'etere è insolubile nelle basi, fonde a 169° senza decomporsi, è poco solubile nell'alcool metilico, di più nella benzina da cui cristallizza in aghetti gialli.

Acido 3-metossifluorenon-2-carbonico.



Si tentò dapprima la introduzione del metile nell'ossidrile fenico dell'acido primitivo sbattendolo in soluzione alcalina con solfato di metile; non si ottennero però buoni risultati perchè la reazione procede troppo stentatamente ed, anche insistendo molto,

la porzione solubile nella potassa è un miscuglio del composto ossimetilico coll'acido primitivo. Contemporaneamente si forma in piccola quantità una sostanza insolubile nelle basi che fu identificata coll'etere bimetilico descritto dianzi. Osservazioni analoghe di eterificazione del carbossile per mezzo del solfato di metile fecero pure Werner e Seybold [1].

La preparazione del derivato metossilico riesce invece assai facilmente facendo bollire colle basi, fino a soluzione completa, l'etere bimetilico, e precipitando quindi con un acido. Il composto così ottenuto venne cristallizzato dall'acido acetico.

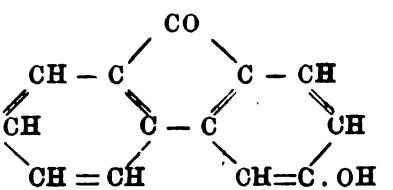
Da gr. 0,2052 di sostanza si ebbero gr. 0,0759 d'acqua e gr. 0,5304 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{10}O_4$
C	70,49	70,86
H	4,11	3,93
O	25,40	25,21

L'acido fonde a 261° decomponendosi, è solubile tanto negli idrati che nei carbonati alcalini, dando liquidi rosso ranciati. È pochissimo solubile tanto negli alcoli etilico e metilico che nella benzina, meglio nell'acido acetico da cui si separa in minutissimi aghetti gialli.

3-Ossifluorenone.



L'acido ossifluorenoncarbonico, tenuto per qualche tempo in bagno d'olio alla temperatura di fusione, si decompone rapidamente perdendo anidride carbonica. È opportuno interrompere il riscaldamento anche prima che lo sviluppo del gaz sia completamente cessato, per evitare perdite provenienti dalla decomposizione ulteriore dell'ossifluorenone. La massa cristallina bruna che si ot-

[1] Berichte d. d. chem. Ges. XXXVII, 3658 (1904).

tiene dopo raffreddamento, si polverizza e si fa bollire con potassa diluita per eliminare una polvere nera insolubile, la cui quantità è tanto maggiore quanto più si è prolungato il riscaldamento. Dalla soluzione filtrata si precipita acidificando l'ossifluorenone che si purifica cristallizzandolo, prima dall'alcool acquoso, poi dallo xilene.

Da gr. 0,2333 di sostanza si ebbero gr. 0,0929 d'acqua e gr. 0,6819 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_8O_2$
C	79,71	79,59
H	4,42	4,08
O	15,87	16,33

L'ossifluorenone cristallizza in una polvere gialla, che al microscopio appare costituita da piccolissimi aghetti, è quasi insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nella benzina, meglio nello xilene, molto nell'alcool. Si discioglie nell'acido solforico concentrato con colore violetto, negli idrati e nei carbonati alcalini con colore rosso ranciato, fonde a 228°-229°.

Benzoilderivato $C_{13}H_7O . O . COC_6H_5$. Fu preparato col metodo di Baumann-Schotten, cristallizza dall'acqua alcolica in laminette splendenti color giallo d'oro, fonde a 150°. L'analisi diede una quantità di carbonio alquanto inferiore a quella richiesta dalla teoria, probabilmente per la difficoltà colla quale la sostanza brucia.

Da gr. 0,2248 di sostanza si ottennero gr. 0,0892 d'acqua e gr. 0,6544 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{12}O_3$
C	79,36	80
H	4,41	4
O	16,23	16

Acetilderivato $C_{13}H_7O . O . COCH_3$. Fu preparato facendo bollire l'ossifluorenone con anidride acetica. Cristallizzato dall'alcool acquoso trattiene ostinatamente un po' d'acqua, tanto che non si ebbero all'analisi buoni risultati, che dopo aver riscaldata la sostanza in stufa a 110°. E' facilmente solubile nell'alcool, da cui si separa in aghetti gialli fondenti a 115°.

Da gr. 0,2146 di sostanza si ottennero gr. 0,0928 d'acqua e gr. 0,5949 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}O_2$
C	75,60	75,63
H	4,67	4,20
O	19,73	20,17

Ossima $C_{13}H_8O:NOH$. Fu preparata riscaldando l'ossifluorenone a bagno maria per più ore in soluzione alcalina con cloridrato d'idrossilamina, acidificando il liquido con acido acetico e cristallizzando la sostanza precipitatasi dalla benzina.

Da gr. 0,2219 di sostanza si svilupparono cmc. 11,5 di azoto alla temperatura di 11° ed alla pressione ridotta a zero di 765,5 mm.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_9O_2N$
N	6,23	6,63

L'ossima si separa dalla benzina sotto forma di polvere bruna cristallina fondente, a 187°-188° decomponendosi. E' pochissimo solubile nell'acqua bollente, meglio nella benzina, molto nell'alcool e nell'acido acetico; si discioglie nelle basi dando liquidi colorati in ranciato poco intenso.

Etere metilico $C_{13}H_7O.OCH_3$. Fu preparato sbattendo con solfato di metile una soluzione alcalina di ossifluorenone. La reazione procede stentatamente e rimane molto incompleta. L'etere separatosi fu cristallizzato dalla benzina.

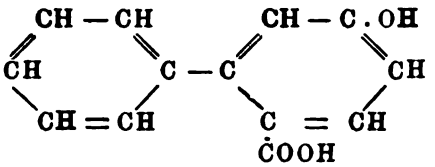
Da gr. 0,1753 di sostanza si ottennero gr. 0,0798 d'acqua e gr. 0,5027 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}O_2$
C	79,76	80,00
H	5,06	4,86
O	15,18	15,24

L'etere si separa dalla benzina in croste cristalline gialle fondenti a 96-97°, è insolubile nell'acqua, facilmente solubile tanto nell'alcool che nella benzina.

Acido 3-ossidifenil-6-carbonico.



Si prepara il sale potassico dell'ossifluorenone trattandolo con potassa acquosa in leggero eccesso e svaporando sino a secco. Il residuo ben polverizzato si mescola con un peso circa quadruplo di potassa in polvere, e si fonde a bagno d'olio in tubo da saggio, mantenendo la temperatura tra i 270° e i 290°. Da principio la massa si rammollisce e si rigonfia per l'abbondante sviluppo di vapor d'acqua, tanto che bisogna operare con precauzione ad evitare che trabocchi. Cessato lo sviluppo di vapore la massa si va risolidificando, il rosso poco a poco scompare per dar luogo ad un colore bianco-verdastro, e la operazione, che dura in media tre ore, si sospende quando la tinta accenna a passare al violaceo. La sostanza fusa si discioglie in acqua, il liquido si acidifica con acido cloridrico e si rende di nuovo alcalino con carbonato sodico. Si ottiene così una soluzione contenente l'acido, o gli acidi eventualmente formatisi, ed un precipitato costituito da silice alla quale rimane mescolata una sostanza solubile nelle basi, ma insolubile a freddo nei carbonati alcalini, di cui verrà fatta parola più innanzi.

La soluzione dà per acidificazione con acido cloridrico un precipitato, che si separa alla pompa, si lava, e si cristallizza dall'acqua. Se il liquido è troppo concentrato la sostanza si separa in goccie oleose, ma se, è convenientemente diluito, dapprima si intorbida, ma poi man mano che si raffredda lascia depositare dei cristalli aghiformi, leggermente colorati in bruno. Per ottenerli incolori e a punto di fusione ben determinato non basta ripetere più volte la cristallizzazione, ma è necessario preparare il sale di calcio, purificarlo, e rimettere l'acido in libertà. L'analisi dei cristalli disseccati all'aria dimostra che essi contengono una molecola d'acqua, che perdono lentamente già a temperatura inferiore ai 100°.

Gr. 1,0390 di sostanza perdettero a 130°, gr. 0,0825 d'acqua.

Gr. 0,1832 di sostanza anidra diedero gr. 0,0830 d'acqua e gr. 0,4886 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3 + H_2O$
H_2O	7,91	7,76
		Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3$
C	72,74	72,90
H	5,03	4,67
O	22,23	22,43

L'acido idrato cristallizza in aghi che fondono nella loro acqua di cristallizzazione verso i 123°, rammollendosi però alcuni gradi prima; il secco fonde a 147°. È poco solubile nell'acqua fredda, di più nella calda, molto nell'alcool; si discioglie pure nella benzina e nell'etere di petrolio e ne cristallizza sempre con una molecola d'acqua. In questi ultimi solventi il composto anidro è assai più solubile dell'idrato. L'acido anidro ha molta tendenza a rimanere soprafuso sotto forma di una sostanza gommosa che però umettata con acqua cristallizza rapidamente, trasformandosi nell'idrato.

I sali di sodio e di potassio sono incolori e solubilissimi nell'acqua; quello di argento, che si ottiene per doppia decomposizione dal sale di ammonio, si presenta sotto forma di fiocchi bianchi, poco alterabili alla luce.

Il sale di calcio $(C_{13}H_9O_3)_2Ca + 3H_2O$ si prepara saturando l'acido con carbonato di calcio, svaporando a secco la soluzione, e riprendendo il residuo con alcool ordinario. È molto solubile nell'acqua, poco nell'alcool da cui si separa in sottilissimi aghi bianchi. La sostanza disseccata all'aria contiene tre molecole d'acqua di cristallizzazione, come dalla seguente analisi.

I. Da gr. 0,3234 di sostanza si eliminarono a 135° gr. 0,0340 d'acqua.

II. Da gr. 0,5800 di sostanza si ebbero gr. 0,0587 d'acqua e gr. 0,1497 di solfato di calcio.

E in cento parti:

	Trovato		Calcolato per $(C_{13}H_9O_3)_2Ca + 3H_2O$
	I	II	
H_2O	10,51	10,12	10,38
Ca		7,59	7,69

L'acido si discioglie a freddo nell'acido solforico concentrato dando un liquido dapprima incoloro, che rapidamente diventa violetto. Se dopo un po' di tempo si diluisce con acqua, si precipita una sostanza gialla identica all'ossifluorenone dianzi descritto. Sotto l'azione disidratante dell'acido solforico si elimina quindi una molecola d'acqua, e si ripristina il nucleo intermedio del fluorenone spezzato dalla potassa.

Per ciò che riguarda la costituzione, essa è dimostrata dal modo di comportarsi dell'acido alla ossidazione. Se ad 1 grammo di acido, sciolto in circa 25 grammi di acido acetico, si aggiungono gr. 5,5 di anidride cromica, avviene una reazione energica accompagnata da sviluppo considerevole di calore, e si deposita una sostanza bruna. Se poi si riscalda il liquido vicino all'ebollizione, la sostanza bruna scompare con sviluppo di anidride carbonica e risulta un liquido verde che per aggiunta di acqua non dà precipitato alcuno, nemmeno dopo raffreddamento completo. Si estrae quindi con etere ed il residuo della evaporazione dell'etere, che pesa circa gr. 3,5, si purifica cristallizzandolo dall'etere di petrolio.

Si ottiene come prodotto quasi unico una sostanza incolora, ben cristallizzata, fondente a 119°, che per il complesso dei suoi caratteri, e per l'analisi fu riconosciuta essere acido benzoico.

Da gr. 0,1210 di sostanza si ottennero gr. 0,0584 d'acqua e gr. 0,3044 di anidride carbonica.

E in cento parti:

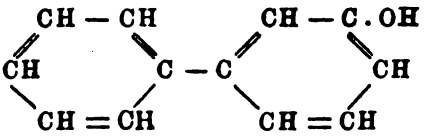
	Trovato	Calcolato per $C_7H_6O_2$
C	68,61	68,85
H	5,36	4,92
O	26,03	26,23

Ciò dimostra che l'ossidrile e il carbossile sono attaccati a quello stesso nucleo, che nella ossidazione viene poi completamente distrutto.

Se accanto all'acido 3-ossidifenil-6 carbonico si formi l'isomero 3-ossidifenil-2'-carbonico, teoricamente prevedibile, non abbiamo potuto constatare per insufficienza di materiale; sta però il fatto che le acque madri, dalle quali nella preparazione primitiva fu preci-

pitato l'acido ora descritto, estratte con etere gli abbandonano un acido che, idrato, fonde a temperatura un po' più bassa, anidro, un po' più alta e che è probabilmente lo stesso acido 3-ossidifenil-6-carbonico mescolato all'isomero. Per trattamento con acido solforico ridà, come unico prodotto, il 3-ossifluorenone.

Metaossidifenile



Fu preparato distillando a secco il sale di calcio dell'acido 3-ossidifenil-6-carbonico, dopo averlo mescolato con 3 4 volte il suo peso di calce spenta. Per questo scopo possono anche servire i residui contenenti eventualmente l'altro isomero, poichè ad ambedue gli acidi corrisponde lo stesso ossidifenile.

Il nuovo fenolo distilla sotto forma di goccie oleose di color rosso bruno, che solidificano rapidamente e completamente in una massa cristallina. Il colore è dovuto ad una sostanza fluorescente che lo inquina e che si allontana facilmente, sciogliendo il prodotto greggio nell'alcool e facendo bollire con carbone animale. La soluzione, ormai pochissimo colorata, si svapora a secco, ed il residuo si cristallizza dall'etere di petrolio p. e. 35°-50°.

Costituita pure da ossidifenile impuro è la sostanza insolubile a freddo nel carbonato di sodio, che rimane aderente alla silice quando si tratta la massa risultante dalla fusione con potassa dell'ossifluorenone, e che si può estrarre mediante etere. Si ottiene come residuo della evaporazione dell'etere un liquido oleoso che non cristallizza, ma che si può purificare per distillazione.

L'analisi della sostanza cristallizzata dall'etere di petrolio diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2042 di sostanza si ebbero gr. 0,1152 d'acqua e gr. 0,6335 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}O$
C	84,60	84,71
H	6,26	5,88
O	9,14	9,41

Il metaossidifenile cristallizza in aghi bianchi splendenti che fondono a 75°, bolle oltre i 300°, è poco solubile nell'acqua, molto nell'alcool, nella benzina, meno nell'etere di petrolio; è volatile col vapor d'acqua, ha leggiero odore di fenolo; si discioglie a caldo nel carbonato, anche a freddo negli idrati alcalini.

Benzoilderivato $C_{12}H_9O.COC_6H_5$. Fu preparato col metodo di Baumann-Schotten. E' insolubile in acqua, poco solubile a freddo nell'alcool dal quale cristallizza in laminette argentee, fondenti a 60°-61°.

Da gr. 0,2136 di sostanza si ebbero gr. 1019 d'acqua e gr. 0,6517 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{19}H_{14}O_2$
C	83,21	83,21
H	5,30	5,11
O	11,49	11,68

Messina, Laboratorio di chimica generale della R. Università, maggio 1905.

Gli allumi selenici di ferro.

Nota di CESARE RONCAGLIOLO.

(*Giunta il 9 giugno 1905*).

Si sa che il selenio può sostituire lo solfo nei solfati, per dare dei composti isomorfi. Nella numerosa letteratura che comprende quei sali doppi che si chiamano col nome generale di allumi, non si trovavano però ancora descritti i seleniati di sesquiossido di ferro e di un metallo alcalino. Erano stati ottenuti allumi selenici coll'alluminio o col cromo, ma col ferro, per quanto il Petterson [1] tentasse non li ottenne, e soltanto il Gerichten [2] più tardi riuscì ad ottenere degli allumi misti, e cioè, solforici e selenici; ossia

[1] Berichte 6: 1466.
[2] Annali di Liebig 214.

formati da solfato ferrico e seleniato potassico, oppure da seleniato ferrico e solfato potassico.

Per portare un maggior contributo alla conoscenza dell'isomorfismo dei composti dello solfo e del selenio, mi parve utile vedere, se il risultato negativo di Petterson dipendeva da condizioni non bene raggiunte nelle sue ricerche, oppure se effettivamente fosse impossibile sostituire in un allume di ferro, tutto lo zolfo col selenio.

Visto che i solfati di cesio e di rubidio avevano permesso di ottenere allumi da sesquiossidi, i cui solfati non li davano con i solfati di potassio e di ammonio, ho voluto provare, se anche in questo caso, si prestassero meglio, come era da sperarsi, dietro le classiche ricerche sul titanio e sul manganese [1], del compianto Prof. Piccini. Di fatti facendo l'esperienza si é potuto vedere, che quando si impiegano i seleniati di cesio e di rubidio, si possono ottenere gli allumi selenici di ferro puri; val'a dire, senza l'intervento dell'acido solforico. Anche in questo caso dunque, si dimostra l'influenza che ha la natura del metallo alcalino, sopra la formazione dell'allume. Petterson non potè ottenere questi allumi selenici di ferro, e Gerichten li ottenne soltanto misti, perchè questi autori adoperarono entrambi, come metalli alcalini, il potassio e l'ammonio.

In generale gli allumi di cesio e di rubidio hanno un punto di fusione più alto di quelli di potassio, e si trovò per l'allume di cesio 55°-60°, e per quello di rubidio 40°-45°. Ora risulta specialmente, dai lavori di Piccini che gli allumi di rubidio, fondono 40° circa più alti di quelli corrispondenti di potassio, e quindi si può arguire, che per l'allume selenico di ferro e di potassio il punto di fusione sarà verso lo 0°. La ragione probabile dunque del risultato negativo di Petterson deve stare nel fatto, che alla temperatura ordinaria, l'allume col potassio è fuso e quindi non si ottiene. E' però da ritenersi non improbabile la formazione anche di questo allume, quando si operasse a temperature inferiori allo 0°.

Allume selenico di ferro e rubidio.

$Fe^2(SeO^4)^3 . Rb^2SeO^4 . 24H^2O$.

[1] Z. Anorg. Chem., Vol. 17, pag. 314; Vol. 20, pag. 12.

Per avere una quantità conosciuta di idrato ferrico frescamente preparato e puro sono partito dal vetriolo di ferro.

Gr. 5,00 di solfato ferroso furono sciolti in poc'acqua e alla soluzione si aggiunge acido nitrico scaldando fino a ossidazione completa del ferro. La soluzione di sale ferrico si precipitò con ammoniaca, l'idrato ferrico fu raccolto sul filtro e lavato fino a reazione neutra, quindi portato in un bicchiere e sospeso in poc'acqua si aggiunse acido selenico Ds. 1,4, fino a discioglierlo a mite calore. Nella soluzione di seleniato ferrico, acida per l'eccesso di acido selenico fu aggiunta la quantità calcolata di carbonato di rubidio secco, gr. 2,06. L'acido selenico impiegato era un po' maggiore della quantità calcolata (Gr. 5,2) e quindi si aveva un liquido nettamente acido.

La soluzione limpida di colore rosso-bruno fu scaldata a mite calore per ridurla a poco volume; per raffreddamento della soluzione si separò una discreta quantità di cristalli leggermente violacei trasparenti e di forme ben definite.

I cristalli di questo allume, estratti dalle acque madri, dopo un certo tempo perdono parte della loro acqua di cristallizzazione e quindi la lucentezza e la trasparenza, ricoprendosi di un leggero strato rossastro. Scaldati sopra 100° c. perdono tutta l'acqua di cristallizzazione e si riducono in polvere amorfa di colore rosso-bruna.

Questo allume selenico di ferro è solubilissimo nell'acqua, ragione per la quale, non si può avere cristallizzato che dalle soluzioni concentratissime, meglio acide per acido selenico, e a bassa temperatura. Le soluzioni concentrate assumono un colore rosso-vinoso.

I cristalli di questo allume, fondono fra 40°-45°, nella loro acqua di cristallizzazione, dando un liquido di color rosso, che per raffreddamento si rapprende in una massa dello stesso colore.

Di quest'allume fu fatta l'analisi quantitativa completa: l'acqua fu determinata scaldando l'allume mescolato con carbonato sodico secco, in un tubo di vetro poco fusibile piegato ad angolo ottuso, chiuso da una parte e dall'altra con un tappo a due fori: uno per il tubo a cloruro di calcio e l'altro per una corrente di aria secca.

Un'altra porzione della sostanza servì per le tre determinazioni di selenio, ferro e rubidio.

Sciolta la sostanza nell'acqua, per primo si dosò il selenio che si precipitò con anidride solforosa dopo aver ridotto l'acido selenico in acido seleniosо per mezzo dell'acido cloridrico scaldando a bagno maria.

Il ferro fu pesato come ossido, riossidandolo prima con acido nitrico nella soluzione proveniente dal dosaggio del selenio, e precipitandolo con ammoniaca.

Per ultimo si determinò il rubidio come solfato, svaporando a secco la soluzione ammoniacale, e dopo aggiunto acido solforico, calcinando il residuo in crogiuolo di platino: si ebbero i seguenti dati analitici:

Gr. 0,9814 di sostanza contengono acqua gr. 0,33.

Gr. 1,7659 di sostanza contengono sesquiossido di ferro gr. 0,2223.

Gr. 1,7659 di sostanza contengono anidride selenica gr. 0,6933.

Gr. 1,7659 di sostanza contengono ossido di rubidio gr. 0,26.

e sopra 100 parti

	Calcolato	Trovato
H^2O	33,57	33,62
Fe^2O^3	12,42	12,56
Rb^2O	14,42	14,69
SeO^3	39,48	39,26
	99,89	100,03

Il peso specifico dei cristalli di quest'allume si determinò col picnometro, servendosi di benzolo puro e perfettamente anidro, e si trovò:

Peso specifico a $15^0 = 2,1308$.

Il Dottor Cassinis, aiuto alla cattedra di mineralogia in questa R. Università, che studiò le forme cristalline di quest'allume, le descrive come segue:

« Da soluzioni di questo sale, sature a lieve calore, contenenti quantità variabili di acido selenico libero (affinchè, non si abbia separazione di sale basico di ferro) ottenni cristalli di differenti dimensioni; i piccoli sono trasparenti, colorati leggermente in violaceo; i grandi (8-10 mm.) mostrano delle venature opache disposte attorno alla parte centrale del cristallo.

« Appartengono al sistema monometrico, presentano la forma (1); assai poco sviluppata e spesso mancante la (100); rara la (10) e non misurabile negli individui esaminati, identificata solo dal trovarsi in zona, tanto colle faccie del cubo, quanto con quelle dell'ottaedro.

« Le faccie servono per misure soltanto in cristalli assai piccoli, e si conservano lucide anche per parecchie ore, meno però il corrispondente composto di cesio, specie se si è avuta molta cura di asciugarle bene.

« I cristalli piccoli sono preferentemente tabulari secondo 111 la faccia su cui sono cresciuti è tramoggiata.

I valori angolari ottenuti sono raccolti nella seguente tabella:

I cristalli di questo allume, esposti all'aria, si comportano come quelli del corrispondente composto col rubidio, già descritti, val'a dire dopo un certo tempo perdono una parte della loro acqua di cristallizzazione, cioè sfioriscono diventando opachi, e si ricoprono di una polvere rosso verdastra; scaldati oltre i 100° c. perdono tutta l'acqua e si riducono in polvere rossastra.

Questi cristalli sono solubilissimi nell'acqua, e scaldati in tubetto chiuso cominciano a fondere a 55° e a 60° sono completamente fusi, nella loro acqua di cristallizzazione, e la massa per raffreddamento si solidifica assumendo un colore giallo verdastro.

L'analisi del seleniato di ferro e cesio, fu fatta seguendo gli stessi metodi già descritti per il seleniato di ferro e rubidio, operando nelle stesse condizioni.

Gr. 1,1559	di sostanza	dettero acqua				Gr.	0,3593
» 1,693	»	»	contengono	anidride selenica	(SeO^3)	»	0,6208
» »	»	»	»	ossido di ferro	(Fe^2O^3)	»	0,1952
» »	»	»	»	ossido di cesio	(Cs^2O)	»	0,3455

E sopra cento parti:

	Calcolato	Trovato
H^2O	31,27	31,08
SeO^3	36,75	36,73
Fe^2O^3	11,56	11,52
Cs^2O	20,39	20,41
	99,97	99,74

Il peso specifico dei cristalli di questo allume, si determinò come per quelli del precedente di ferro e rubidio e si trovò:

Peso specifico a 15° = 3,6176.

Il Dottor Cassinis che anche di questi cristalli fece lo studio cristallografico li descrive come segue:

I cristalli di seleniato di ferro e cesio li ottenni nelle stesse condizioni di quelli del sale di rubidio e sono ad essi somigliantissimi. Appartengono al sistema monometrico, le forme sono quelle stesse del sale precedente; riuscii anche a misurare gli angoli di una faccia 100 con quelle vicine del cubo e dell'ottaedro.

In conseguenza alla maggiore stabilità di questo sale rispetto a quello di Rb, le faccie si mantengono lucide anche per un'intera giornata.

I valori angolari ottenuti sono raccolti nella seguente tabella.

Angoli	N. degli angoli misurati di peso				Totale	Valori estremi delle osservazioni	Medie generali calcolate coi valori di peso 3, 2, 1,	Valore teorico	Differenza
	3	2	1	approssimato					
111 : 1$\bar{1}$1	8	12	9	4	33	70° 18′ — 71° 32′	70° 31′ 19″	70° 31′ 44″	— 0′ 25″
111 : $\bar{1}\bar{1}$1	3	17	6	3	29	108° 50′ $^3/_4$ — 109° 44′	109° 26′ 28″	109° 28′ 16″	— 1′ 48″
100 : 010	1	1	1	1	4	89° 56′ $^1/_4$ — 92 15′ $^1/_4$ *)	91° 18′ 37″	90 — —	1° 18′ 37″
100 : 111	3	4	0	0	7	54° 26′ — 54° 55′ $^1/_4$	54° 42′ 12″	54° 44′ 8″	— 1′ 56″
100 : 110	1	1	0	0	2	44° 56′ $^1/_2$ — 44° 59′ $^1/_4$	44° 58′ 9″	45° — —	— 1′ 51″
111 : $\overset{**}{1}\overset{**}{1}$0	0	0	2	0	2	34° 55′ — 35° 25′	35° 10′ —	35° 15′ 52″	— 5′ 52″

(*) Valore ottenuto da due faccette di cubo assai piccole, ma nitide, trovate in un ottaedro piuttosto grande con faccie mediocri.

(**) Angolo misurato coll'oculare *d* del goniometro N. 2 di Juess.

Comportamento ottico identico a quello del sale Rb.; identiche sono pure le figure di corrosione.

Determinai gli indici di rifrazione per dodici prismi 111 : $\bar{1}\bar{1}1$ ed ebbi le medie seguenti:

	rosso medio	linea del sodio	verde medio	azzurro medio	violetto medio
N =	1,50884	1,51164	1,51615	1,52092	1,52645

Temperatura alla quale furono fatte le determinazioni: 18° C. circa, frattura concoide, nessuna sfaldatura, lucentezza vitrea.

In una preparazione dell'allume di cesio, scaldando un po' troppo la soluzione, si ebbe formazione di un precipitato amorfo polverulento giallo-verdastro che non si scioglie neppure aggiungendo nuovo acido selenico. E' insolubile nell'acqua e solubile nell'acido cloridrico. Esso rappresenta un sale basico di ferro e di cesio come lo dimostra la seguente analisi:

Gr. 1,693 di sostanza contengono: anidride selenica gr. 0,8313
Gr. 1,693 di sostanza contengono: sesquiossido di ferro gr. 0,2707
Gr. 1,693 di sostanza contengono: ossido di cesio gr. 0,5117

E sopra cento parti:

	Trovato
SeO^3	49,10
Fe^2O^3	15,98
Cs^2O	30,22

La differenza a 100°, che è . . . . . 4,70, è acqua che non fu dosata direttamente, ma constatata qualitativamente.

Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Genova.

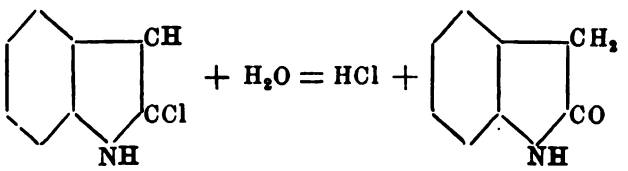
Azione del cloruro di solforile sull' indol
Monocloro e dicloroindol.

Nota di G. MAZZARA e A. BORGO.

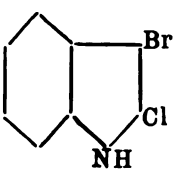
(Giunta il 12 Giugno 1905).

Facendo seguito alle nostre ricerche sul monocloropirrolo [1] e sul monoclorometilchetol [2] facevamo agire una molecola di cloruro di solforile sull' indol, nell' intento di passare al derivato monoclorurato.

I risultati delle esperienze da noi intraprese, e che abbiamo descritti in una nota trasmessa alla Gazzetta chim. ital. in data 16 febbraio 1905, non ci permisero di descrivere il monocloroindol, dappoichè, tentando di isolare il prodotto mediante distillazione in una corrente di vapor d'acqua, esso si saponificava trasformandosi in ossindol



Benchè ci sia in seguito riuscito di confermare l'esistenza del monocloroderivato trasformandolo in seno del solvente in cui si forma, nel clorobromoindol



e benchè pel momento le nostre ricerche siano principalmente dirette ad estendere l'azione del cloruro di solforile sopra altri com-

(1) G. Mazzara e A. Borgo. Nuove ricerche sul monocloro e sul monoclorotribromopirrolo. Gazz. chim. ital., 1905 fasc. II.

(2) G. Mazzara e A. Borgo. L'azione del cloruro di solforile sul α.metilindol. Gazz. chim. ital., 1905 fasc. II.

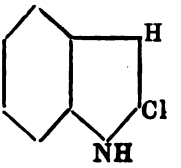
posti, abbiamo creduto non privo di interesse di intraprendere nuove ricerche allo scopo di ottenere il monocloroindol allo stato puro.

A tale intento, per le ragioni sopra esposte, abbiamo cercato di prepararlo senza ricorrere alla distillazione in corrente di vapore d'acqua.

Su questa nota, insieme ai risultati così ottenuti, pubblichiamo anche quelli dell'azione di due molecole di cloruro di solforile sull' indol.

PARTE SPERIMENTALE.

1. Azione di una molecola di cloruro di solforile sull'indol. Monocloroindol.



Per la preparazione del monocloroindol abbiamo seguite esattamente le norme prescritte nelle precedenti note, se non che per gr. 5 di indol invece di gr. 200 di etere ne abbiamo impiegati soli grammi 100.

Dobbiamo qui far notare che mano mano che il cloruro acido sgocciola nella soluzione eterea, questa assume una marcata colorazione gialla, separando nello stesso tempo un po' di sostanza solida, anch'essa di color giallo.

Il prodotto della clorurazione, dopo circa due ore, si dibatte in un imbuto a robinetto dapprima con ghiaccio pesto, e poscia, previa separazione dell'acqua acida, con una soluzione diluita di idrato potassico, avendo cura di operare sempre in presenza di pezzettini di ghiaccio.

Lo strato etereo, separato da quello alcalino e lavato con acqua, si asciuga sopra cloruro di calcio. Dopo parecchi giorni si filtra e si distilla a bagno-maria, non oltrepassando la temperatura di 60°. Le ultime traccie di etere si possono eliminare mediante una corrente di aria o di anidride carbonica. Per purificare il residuo della distillazione, che dopo raffreddamento si rapprende in una

massa cristallina di color giallo oscuro, lo si cristallizza varie volte dall'etere di petrolio bollente.

Si separa così sotto forma di larghe squame bianche, dotate di un magnifico splendore argenteo. Esse sono molto plastiche e quindi difficilmente polverizzabili; fondono a 91,5° decomponendosi con sviluppo di sostanze gassose.

Il punto di fusione del monocloroderivato è di 39 gradi superiore a quello dell' indol; anche la stessa differenza si trova tra il punto di fusione del metilchetol (59°) e del suo derivato monoclorurato (98°).

Questa sostanza, trattata con acido solforico concentrato si scioglie lentamente a freddo sviluppando vapori di acido cloridrico, mentre la soluzione solforica assume una tinta verdastra. Essa ha odore fecale, che ricorda quello dello scatolo. Ha azione irritante sulla pelle e dopo qualche tempo colora la carta in roseo. All'aria umida sembra stabile, ma polverizzata e disseccata nel vuoto diventa dopo qualche tempo di un roseo-grigio. La sostanza a freddo rimane inalterata nella soluzione diluita di idrato potassico, ma col riscaldamento essa vi si fonde, trasformandosi rapidamente in una massa carbonosa. Lo stesso comportamento presenta a caldo coll'acido cloridrico diluito, se non che il fuso, prima di resinificarsi, diventa giallo.

La facile decomposizione del monocloroindol al contatto coll'acido cloridrico diluito ci fece dubitare che la sua trasformazione in ossindol, distillandolo in una corrente di vapor d'acqua, potesse provenire dalla presenza di piccole quantità di acido cloridrico. Per convincerci di ciò abbiamo sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua la sostanza perfettamente pura, ed abbiamo osservato che in una prima esperienza essa è passata inalterata, in una seconda si è parzialmente resinificata e che in una terza la resinificazione è stata completa.

Da ciò si deduce che la trasformazione del cloro-indol in ossindol avviene per azione dell'acqua contenente piccole quantità di acido cloridrico. Nel caso nostro questo acido cloridrico proviene dal processo di clorurazione, ed in piccola quantità resta nel residuo della distillazione della soluzione eterea del monocloroindol.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3708 di sostanza diedero gr. 0,3541 di cloruro d'argento. In rapporto centesimale si ha quindi:

$$\text{Cloro} = 23{,}62.$$

La teoria per la formola $C_8H_6 \cdot lN$ richiede su cento parti:

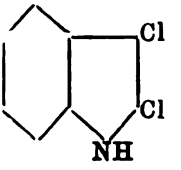
$$\text{Cloro} = 23{,}43.$$

Operando con etere perfettamente assoluto e a bassa temperatura la quantità di resina che si forma in questa reazione è trascurabile, ed il rendimento del prodotto può dirsi quasi quantitativo.

Abbiamo tentato di preparare il derivato metilico del monocloroindol. A tal uopo questo composto, sciolto in alcool metilico, venne addizionato colla quantità calcolata di potassa, anch'essa sciolta in alcool metilico, e con un leggiero eccesso di ioduro di metile, riscaldato a bagno-maria e abbandonato in luogo caldo per alcune ore. Però col raffreddamento non si osservò alcuna separazione di sostanza, e il prodotto, separato dall'alcool e cristallizzato dall'etere di petrolio, presentò tutti i caratteri del composto primitivo.

II. Azione di due molecole di cloruro di solforile sull' indol.

Dicloroindol.



Questo composto è stato preparato secondo lo stesso metodo seguito pel precedente, impiegando però, per 5 gr. di indol, invece di gr. 5,8 di cloruro di solforile gr. 12 (due molecole). In questo caso verso la fine della clorurazione la soluzione eterea, dapprima gialla, passa al giallo verdastro. Il prodotto della reazione si lava prima con ghiaccio e poscia con acqua, e si distilla infine a bagnomaria per liberarlo dall'etere. Si ottiene in questo modo un residuo solido cristallino che si purifica mediante distillazione in cor-

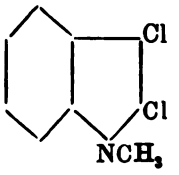
rente di vapore d'acqua. Passa lentamente una sostanza bianca, in pagliette lucenti, di odore acuto simile a quello dello scatol e del monocloroindol. Dopo un paio di cristallizzazioni dall'etere di petrolio si ottiene sotto forma di bei prismi foggiati a barba di penna, che fondono a 103°-104°. Questo punto di fusione coincide con quello dato da Bayer al dicloroindol da lui (¹) ottenuto facendo agire il pentacloruro e l'ossicloruro di fosforo sull'ossi e sul diossindol.

Il rendimento in questa preparazione è stato un poco inferiore a quello del monocloroindol, ma è probabile che evitando anche in questo caso la distillazione in corrente di vapore acqueo, e purificando il prodotto soltanto mediante cristallizzazioni dall'etere di petrolio, il rendimento raggiunga quello ottenuto pel composto monoclorurato.

La costituzione del dicloroindol si può dedurre non solo dalla sua genesi dal diossindol, ma anche dal comportamento del cloruro di solforile verso il pirrol. La formazione del monocloroscatol e del monocloroindol ci viene a dimostrare che il cloruro di solforile, anche nei composti di condensazione del pirrolo, va a sostituire dapprima l'atomo di idrogeno metinico che si trova in posizione α, mentre la formazione del dicloroindol e del clorometilchetol ci dà la prova che anche in tali composti, quando il posto α. è sostituito, il cloro si porta in quello β.

Azione della potassa e dell' ioduro di metile sul dicloroindol.

n-Metildicloroindol.



Gr. 2 di dicloroindol, sciolti in gr. 20 di alcool metilico, vengono trattati a freddo con gr. 0,7 di potassa, sciolta in alcool metilico, e con gr. 3 di ioduro di metile.

Si scalda a bagno-maria per circa mezz'ora e si lascia quindi

(¹) Berichte der Deut. chem. Gesell. 12-457.

raffreddare lentamente. Al fondo del pallone si forma un precipitato cristallino di ioduro potassico, e col raffreddamento della soluzione alcoolica si separano dei lunghi aghetti, quasi bianchi.

Il prodotto della reazione si libera prima, riscaldandolo a bagno-maria, dalla maggior parte dell'alcool e dall'eccesso di ioduro di metile, e si distilla quindi in corrente di vapor d'acqua. Passa una sostanza liquida, che col raffreddamento diventa solida. Essa, separata dall'acqua e cristallizzata dall'alcool diluito bollente si separa in minutissimi aghetti bianchi, setacei, che fondono a 58°.

Questo punto di fusione è di un grado più basso di quello del metilclorobromoindol; questo fatto ci induce a credere che il clorobromoindol deva pure avere un punto di fusione vicino o di qualche grado superiore a quello del dicloroindol, e che quindi il rammollimento, con decomposizione a 92°, da noi osservato, non sia il principio della fusione del clorobromoderivato, ma sia dovuto semplicemente alla sua decomposizione.

L'analisi del derivato metilico del dicloroindol ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3844 di sostanza diedero gr, 0,5540 di cloruro d'argento. In rapporto centesimale si ha:

$$\text{Cloro} = 35{,}63.$$

La teoria per la formula $C_8H_4Cl_2NCH_3$ richiede per cento

$$\text{Cloro} = 35{,}50.$$

Riuniamo nel seguente specchietto i derivati alogenati provenienti dall'azione del cloruro di solforile sui composti indolici.

	p. f.
Indol	52°
Cloroindol	91,5°
Dicloroindol	103°-104°
Metildicloroindol.	58°
Clorobromoindol.	ramm. 92°
Metilclorobromoindol. . . .	59°
α.Metilindol (metilchetol) . .	59°
Clorometilchetol.	98°
β.Metilindol (scatol) . . .	95°
Cloroscatol	112°

Da esso risulta che siamo riusciti a completare, mediante l'azione blanda del cloruro di solforile, la serie dei derivati dell'indol, del metilchetol, e dello scatol, riferendoci ai prodotti di sostituzione nel nucleo pirrolico.

Ci è grato chiudere questa serie di ricerche facendo rilevare come le molte e varie difficoltà che si opponevano al nostro assunto siano da noi state affrontate e superate felicemente, grazie agli incoraggiamenti di cui ci furono larghi, fin dall'inizio, eminenti chimici, che, per l'acutezza dell' ingegno e la lunga pratica in questo campo di ricerche, avevano preveduta tutta l'importanza dei nostri lavori. E da ciò trarremo animo a studiare le trasformazioni a cui i derivati ottenuti possono dare origine, e ad estendere l'azione del cloruro di solforile.

Parma, Istituto di Chimica, 9 giugno 1905.

Su alcuni nuovi acidi della serie oleica.

Nota III: derivati dell'acido 2,3-oleico;

di GIACOMO PONZIO.

(Giunta il 25 giugno 1905).

Per completare lo studio dell'acido 2,3-oleico $CH_3 . (CH_2)_{14} . CH : CH . COOH$ che ho descritto nella I parte di questo lavoro [1] dovevo ancora occuparmi del suo comportamento cogli idracidi e all'ossidazione: riferisco ora i risultati delle mie nuove ricerche aggiungendo qualche dato sperimentale a quelli allora pubblicati.

Riguardo al rendimento della reazione ho trovato che partendo da 100 gr. di acido stearico e passando successivamente per l'acido α-bromo- ed α-iodostearico si possono ottenere senza alcuna difficoltà, gr. 21 di acido 2,3-oleico puro, fusibile a 59°.

Riguardo poi al bibromuro di quest'ultimo (o acido 2,3-bibromostearico $CH_3 . (CH_2)_{14} . CHBr . CHBr . COOH$) mi sono accertato

[1] Gazz. Chim., *34*, II, 77 (1904).

che esso si può preparare molto facilmente anche senza l'impiego di alcun solvente: basta aggiungere all'acido 2,3-oleico, polverizzato e contenuto in una boccetta a tappo smerigliato, la quantità teorica di bromo e raffreddare in ghiaccio durante la prima ora. Lasciando quindi il tutto in riposo per qualche giorno alla temperatura ordinaria, l'acido 2,3-oleico si trasforma completamente nel bibromuro fusibile a 72°, senza che si formi traccia di acido bromidrico.

Acido β-bromostearico $CH_3 . (CH_2)_{14} . CHBr . CH_2 . COOH$. — L'acido 2,3-oleico addiziona l'acido bromidrico secondo la regola generale degli acidi non saturi per la quale l'alogeno si fissa nella posizione più lontana dal carbossile. La reazione ha luogo lentamente a freddo, più rapidamente scaldando a 100° in tubo chiuso l'acido 2,3-oleico con una soluzione di acido bromidrico nell'acido acetico glaciale.

L'acido β-bromostearico è solubile a freddo in tutti i solventi organici ordinarii, eccetto che negli eteri di petrolio, dai quali cristallizza in laminette bianche fusibili a 54°.

Gr. 0,3069 di sostanza fornirono gr. 0,1591 di bromuro d'argento.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{18}H_{35}BrO_2$
Bromo	22,05	22,03

Acido β-ossistearico $CH_3 . (CH_2)_{14} . CHOH . CH_2 . COOH$. — Si forma (assieme ad un po' di acido 2 3 oleico) scaldando l'acido β-bromostearico con potassa alcoolica in apparecchio a ricadere. Il prodotto della reazione si tratta prima con acido solforico diluito e poi con eteri di petrolio (nei quali l'acido 2,3-oleico è solubile) e si cristallizza dal cloroformio. Si ha così l'acido β-ossistearico in laminette bianche fusibili a 89° (1).

Gr. 0,2900 di sostanza fornirono gr. 0,7630 di anidride carbonica e gr. 0,3235 di acqua.

Cioè su cento parti:

(1) Cristallizzando dallo stesso solvente e nelle stesse precise condizioni l'acido α-ossistearico, questo si fonde a 93°,

	Trovato	Calc. per $C_{18}H_{36}O_3$
Carbonio	71,75	71,98
Idrogeno	12,35	12,03

È abbastanza solubile a caldo nell'alcool e nel cloroformio, pochissimo negli eteri di petrolio; solubile a freddo nell'etere.

Il suo *sale sodico* $CH_3 . (CH_2)_{14} . CHOH . CH_2 . COONa$, ottenuto neutralizzando la soluzione alcoolica dell'acido con carbonato sodico anidro, è solub le nell'acqua e cristallizza dall'alcool in prismetti bianchi.

Gr. 0,3477 di sostanza fornirono gr. 0,0750 di solfato sodico.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{18}H_{35}O_3Na$
Sodio	7,03	7,14

Nella letteratura chimica si trova già descritto come acido ossistearico un composto fusibile a 83°-85° ottenuto da Fremy per riscaldamento dell'acido solfostearico (preparato dall'olio d'olivo) con acido cloridrico [1] e da M. C. e A. Saytzeff [2] per azione dell'ossido d'argento umido su un acido iodostearico liquido, nel quale la posizione dell'alogeno era dedotta da una formula dell'acido isooleico che io ho dimostrato essere inesatta. L'ossiacido di questi chimici deve quindi certamente contenere l'ossidrile in altra posizione.

Acido 2,3-diossistearico $CH_3 . (CH_2)_{14} . CHOH . CHOH . COOH$. — Si forma aggiungendo alla soluzione diluita e mantenuta a 0°, dell'acido 2,3-oleico in idrato potassico, la quantità teorica di permanganato all'1 %. Cristallizza dall'acetato d'etile in prismetti fusibili a 126° ed è solubile a freddo nella maggior parte dei solventi organici ed un po' a caldo anche nell'acqua.

Gr. 0,2400 di sostanza fornirono gr. 0,6004 di anidride carbonica e gr. 0,2510 di acqua.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{18}H_{36}O_4$
Carbonio	68,22	68,35
Idrogeno	11,61	11,39

(1) « Ann. de Chim. et de Phys. » (2) 65, 113 (1837).
(2) « Journ. f. Prakt. Chem. » (2) 35, 384 (1887).

Un acido diossistearico cogli ossidrili supposti in posizione 2,3 e fusibile a 76°-78° era già stato preparato da M. C. e A. Saytzeff [1] per azione dell'ossido di argento sul bibromuro dell'acido isooleico. Che però il composto descritto da detti chimici non possa avere la costituzione che gli fu attribuita risulta da quanto ho detto nella I parte di questo lavoro.

Facendo l'ossidazione dell'acido 2,3-oleico colla doppia quantità di permanganato potassico, senza raffreddare e scaldando in ultimo a bagno maria, la molecola si spezza nella posizione del doppio legame e si ottiene acido palmitico il quale cristallizzato dall'alcool, si presenta in lamine splendenti fusibili a 60°.

Gr. 0,2607 di sostanza fornirono gr. 0,7202 di anidride carbonica e gr. 0,2944 di acqua.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{16}H_{32}O_2$
Carbonio	75,34	75,00
Idrogeno	12,54	12,50.

Torino, Istituto Chimico della R. Università, Giugno 1905.

Condensazione delle o.diammine con l'acido ftalonico.

Nota di C. MANUELLI e C. MASELLI.

(*Giunta il 25 Giugno 1905*).

Per condensazione della o.fenilendiammina con acido ftalonico, uno di noi ottenne un acido chinossalinico, cui spetta la formola [2]:

$$C_6H_4 \begin{cases} N = C - C_6H_4 . CO . OH \\ N = C - OH \end{cases}$$

Abbiamo voluto estendere questa reazione ad altre diammine e nella presente nota riferiamo dei risultati ottenuti con la etilendiammina e con la 1.3.4-toluilendiammina.

La condensazione con la etilendiammina si presentava particolarmente interessante, essendo il prodotto che si doveva ottenere,

(1) « Journ. f. Prakt. Chem. » (2) 37, 275 (1888).
(2) Gazz. chim. ital., XXXIV, *a*, 493.

il più semplice di questa serie; nè eravi dubbio sull'andamento della reazione, poichè la etilendiammina è completamente paragonabile alle o.diammine aromatiche. La condensazione avviene per riscaldamento delle due sostanze in soluzione alcoolica; il prodotto ottenuto però si presta poco ad un ulteriore studio, essendo un composto che molto facilmente si altera. Per analogia ai composti con le o.diammine aromatiche, gli spetta la formola:

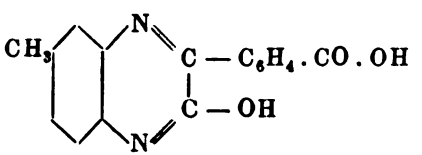
$$\begin{array}{l} CH_2 - N = C - C_6H_4 . CO . OH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - N = C - OH \end{array}$$

La condensazione tra toluilendiammina ed acido ftalonico avviene parimenti per riscaldamento delle due sostanze in soluzione alcoolica. Dall'acido chinossalinico che si forma:

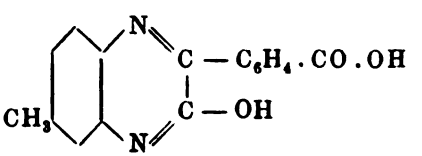
$$CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} N = C - C_6H_4 . CO . OH \\ \qquad\quad | \\ N = C - OH \end{cases}$$

si ottiene il corrispondente lattone per semplice riscaldamento alla temperatura di fusione, e per azione dell'ammoniaca alcoolica, l'ossigeno lattonico viene sostituito dal gruppo $= NH$, il quale impartisce al prodotto leggere proprietà basiche e se ne possono ottenere un cloroaurato ed un cloroplatinato.

La toluilendiammina da noi impiegata è la $C_6H_3 - CH_3$ (1) — — NH_2 (3) — NH_2 (4); a seconda della posizione del $- CH_3$ si possono avere due acidi isomeri:

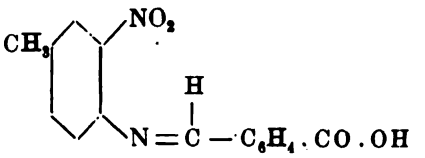


oppure



Noi però, operando anche in condizioni diverse, abbiamo ottenuto sempre un solo prodotto e per dimostrarne la struttura ab-

biamo tentata la condensazione dell'acido ftalonico con la nitrotoluidina, sperando potere avere dal prodotto di condensazione, per riduzione ed ulteriore condensazione, un acido chinossalinico di determinata costituzione, eguale od isomero a quello ottenuto dalla toluilendiammina. Però la reazione fra nitrotoluidina ed acido ftalonico è molto incompleta ed avviene a temperatura elevata; il prodotto che si ottiene corrisponde alla composizione $C_{15}H_{12}O_4N_2$ e si genera dalle due sostanze per eliminazione simultanea di una molecola d'acqua ed una di anidride carbonica; la sua costituzione probabile può rappresentarsi con lo schema:



Condensazione dell'acido ftalonico con l'etilendiamina.

Mescolando, a temperatura ordinaria, quantità equimolecolari delle due sostanze, sciolte nell'alcool assoluto, si separa una massa bianca appiccicaticcia, nel mentre che il liquido si riscalda sensibilmente; si tiene per 24 ore in apparecchio a ricadere sopra bagnomaria bollente e poi si filtra. Concentrando il liquido filtrato non si ha separazione di sostanza solida, per cui tutto il prodotto della reazione è rappresentato dalla massa bianca insolubile. Il rendimento è quasi teoretico, ma la sostanza è assai impura e di difficile purificazione. Si scioglie nell'acqua e nell'alcool diluito, ma non cristallizza da questi solventi anche dopo avanzata concentrazione; nei comuni solventi organici è pressochè insolubile e lo diviene sempre più a mano a mano che si purifica.

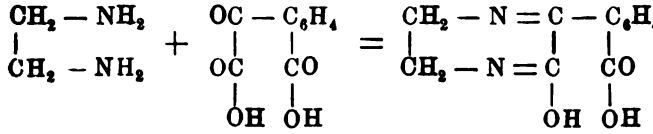
La sostanza bianca, lavata a più riprese e per lungo tempo con alcool bollente e seccata nel vuoto su acido solforico, si fonde a 176° con viva decomposizione trasformandosi in un liquido bruno, di consistenza vischiosa, che rimane tale.

All'analisi:

Gr. 0,2624 di sostanza diedero cmc. 28,4 di azoto alla temperatura di 15° ed alla pressione di 756,5 mm.; per cui in 100 parti si ha:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{10}O_3N_2$
N	12,61	12,84

La reazione è dunque avvenuta nel senso di questa equazione:



La soluzione acquosa di quest'acido decompone a caldo i carbonati di calcio e di bario: i sali che si formano, solubilissimi nell'acqua, non poterono essere separati dalla soluzione; questa trattata con soluzione di nitrato di piombo o di argento, dà abbondanti precipitati bianchi, amorfi; il sale d'argento si ottiene anche trattando a freddo la soluzione acquosa dell'acido con la quantità calcolata di nitrato d'argento: si separa come precipitato bianco, amorfo, che alla luce lentamente si altera, e corrisponde alla formola: $C_{11}H_8O_3N_2Ag_2$.

All'analisi:

Gr. 0,3998 di sostanza calcinati, lasciarono un residuo di gr. 0,2030 di argento metallico; donde in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_8O_3N_2Ag_2$
Ag =	50,7	50,0

Condensazione

dell'acido ftalonico con la tolutlen-o.diamina (1 : 3 : 4).

Mescolando intimamente nel mortaio quantitá equimolecolari delle due sostanze e poi riscaldando il miscuglio, dentro stortina di vetro immersa in bagno di lega, sino a fusione incipiente, si ha fino da principio una viva decomposizione che più non s'arresta ed il prodotto finale della reazione è una resina bruno-nera, dalla quale non è possibile ricavare il prodotto della condensazione.

Se l'acido ftalonico secco si mescola col cloridrato della base, già a temperatura ordinaria si ha copioso sviluppo di acido cloridrico, nel mentre si eleva di poco la temperatura della massa ch'è divenuta d'un tratto molle e colorata intensamente in giallo. Se la miscela delle due sostanze, addizionata di acetato sodico fuso, si riscalda fino alla temperatura di fusione e s'interrompe il

riscaldamento quando la massa si è completamente fusa, il prodotto della reazione è, come nel caso precedente, una resina vischiosa, di colore bruno intenso.

Quando si aggiunge alla toluilen-diamina, sciolta in molto alcool assoluto, la soluzione pure alcoolica dell'acido ftalonico, nella quantità calcolata, si ha subito separazione di una polvere bianca, pesante, che in parte si ridiscioglie col riposo o meglio col riscaldamento.

La soluzione alcoolica, tenuta per 24 ore a ricadere su b. m. bollente e poi concentrata per distillazione fino a piccolo volume, lascia separare col raffreddamento pochi cristalli rossicci d'una sostanza fusibile intorno ai 200°. La più gran parte del prodotto rimane in soluzione e a lunghi intervalli di tempo, si separano altre porzioni di sostanza con punti di fusione sempre più bassi.

Tutto il prodotto così ricavato venne ripetutamente lavato con alcool bollente, fino a completa purificazione, e seccato nel vuoto su acido solforico. L'acido tolilossichinossalinico così preparato è una polvere cristallina bianca, fusibile a 245°, con viva decomposizione, ed all'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2052 di sostanza diedero gr. 0,5166 di anidride carbonica e gr. 0,0894 di acqua.

II. Gr. 0,2554 di sostanza fornirono cmc. 20,2 di azoto alla temperatura di 14°,5 ed alla pressione di 760mm.

Donde in 100 parti si ha:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{12}O_3N_2$
C	68,66	68,57
H	4,84	4,28
N	10,07	10,00

Allo stesso composto si perviene mescolando la soluzione acquosa bollente dell'acido ftalonico con quella concentrata del cloridrato della toluilendiamina. Da principio il liquido s'intorbida per la separazione d'un olio denso che tosto si rapprende in grumi molli giallastri, ed infine col raffreddamento si solidifica completamente. La massa solida, dopo allontanato il liquido per filtrazione, asciugata all'aria, viene poscia ripetutamente lavata con alcool bollente, fino a completa purificazione.

La soluzione acquosa dell'acido tolil-ossichinossalinico decom-

pone a caldo i carbonati alcalino-terrosi, dando sali solubili. Quello di calcio cristallizza in aghi setacei e corrisponde alla formola:

$$(C_{16}H_{11}O_3N_2)_2Ca \,.\, 8H_2O$$

All'analisi:

I. Gr. 0,7074 di sale calcinati diedero gr. 0,0536 di CaO.

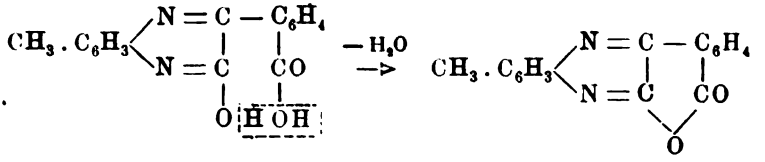
II. Gr. 0,6276 di sale riscaldati in stufa a 105° fino a peso costante, diminuirono di gr. 0,1204.

Per cui, in 100 parti, si ha:

	Trovato	Calcolato
Ca	5,81	5,39
H_2O	19,18	19,40

Azione del calore.

Il lattone dell'acido tolil-ossichinossalinico si ottiene da questo per eliminazione d'una molecola d'acqua:



Basta per ciò riscaldare l'acido fusibile a 245° (in quantità non superiore a 5 gr. per ogni preparazione) entro stortina di vetro tubulata, in bagno di lega a 250°. Per azione del calore dalla massa fusa si libera una quantità notevole di vapori e quando questi sono cessati, rimane un liquido giallo che col raffreddamento si rapprende subito in una sostanza solida dello stesso colore.

Il nuovo prodotto, purificato per successive cristallizzazioni dal benzolo e dall'alcool, si presenta in prismi allungati o in scagliette iridescenti, a seconda del solvente impiegato, fusibili a 225°, senza decomposizione.

All'analisi:

Gr. 0,2382 di sostanza diedero cm^3 21,6 di azoto alla temperatura di 10° ed alla pressione di 754 mm.; donde si ha:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{10}O_2N_2$
N %	10,77	10,68

Azione dell'ammoniaca alcoolica sul lattone.

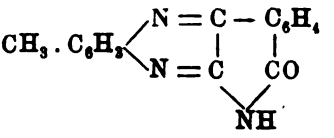
Gr. 2 di lattone, fusibile a 225°, aggiunti di circa 50 cm³ di soluzione alcoolica satura di ammoniaca, vennero riscaldati, dentro tubo chiuso, per 2 ore a 100°. Dopo il raffreddamento, trovaronsi separati dal liquido lunghi cristalli prismatici, di colore giallo citrino. Per purificarli, furono disciolti a caldo nell'alcool, dove la sostanza è poco solubile; questa soluzione presenta un dicroismo azzurro, più intenso a caldo, e dopo una notte di riposo, lascia separare il prodotto in sottili aghi, colorati appena in giallo. La nuova sostanza si fonde indecomposta a 303°.

All'analisi:

Gr. 0,2008 di sostanza fornirono cm³. 27,0 di azoto alla temperatura di 13° ed alla pressione di 765mm; donde in 100 parti, si ha:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{11}ON_3$
N	15,99	16,09

Senza dubbio trattasi qui dell'imido-composto che si è generato per sostituzione del gruppo NH all'ossigeno lattonico; cioè:



La sostanza, sciolta nell'acido cloridrico fumante, a moderato calore, dà una soluzione intensamente colorata in giallo, che addizionata della quantità corrispondente di cloruro d'oro o di cloruro di platino, lascia separare quasi subito il cloroaurato od il cloroplatinato.

Il *cloroaurato* si separa in prismetti lucenti di colore giallo pallido e corrisponde alla formola:

$$C_{16}H_{11}ON_3 . HCl . AuCl_3$$

All'analisi:

Gr. 0,26'8 di sostanza calcinati, lasciarono un residuo di gr. 0,0870 di oro; donde in 100 parti si ha:

	Trovato	Calcolato
Au	32,25	32,81

Il *cloroplatinato* si separa in cristalli aciculari di colore giallo intenso; all'analisi:

Gr. 0,2600 di sale calcinati lasciarono un residuo di gr. 0,0534 di platino; d'onde in 100 parti, si ha:

	Trovato	Calcolato per $(C_{16}H_{11}ON_3 . HCl)_2 . PtCl_4$
Pt	20,53	20,91

Condensazione dell'acido ftalonico con la nitrotoluidina.

La nitrotoluidina reagisce difficilmente con l'acido ftalonico e solo riscaldando a 150° in tubi chiusi quantità equimolecolari delle due sostanze sciolte in alcool assoluto, nel prodotto finale della reazione, insieme a molta base inalterata, si riscontrano quantità minime d'una sostanza che, purificata per cristallizzazioni dal benzolo, si presenta in aghi gialli iridescenti, fusibili a 198°. Il prodotto si scioglie negli alcali e nei carbonati alcalini.

All'analisi:

Gr. 0,1740 di sostanza diedero gr. 0,4055 di anidride carbonica e gr. 0,0736 di acqua;

Gr. 0,1746 di sostanza fornirono cm³. 15,2 di azoto, alla temperatura di 24° ed alla pressione di 762,5 mm.

Donde in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{12}O_4N_2$
C	63,55	63,38
H	4,69	4,22
N	9,79	9,85

Roma. Laboratorio chimico della Sanità Pubblica.

Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina.

Nota di GIOVANNI ROMEO.

(*Giunta il 26 giugno 1905*).

Quando comparve sui Rendiconti della Società Chimica di Roma (¹) la Nota di G. Oddo e A. Colombano, *Sulla solanina estratta dal solanum sodomaeum Linn*, seguita quindi da altra memoria dallo stesso titolo sulla Gazzetta Chimica Italiana (²), io

(¹) Fascicolo N. 16, ottobre 1904.
(²) 1905 p. I, fasc. 1°.

stavo appunto studiando assieme al laureando in Chimica e Farmacia Sig. Ludovico Broccio, il modo di potere estrarre la solanina pura dalle bacche del solanum sodomaeum; e siccome la solanina da me estratta si presentava con un punto di fusione molto più alto di quello indicato dai suddetti Autori, così, continuai il mio studio, sicuro che, alla grande differenza nel punto di fusione, dovessero fare riscontro delle differenze nella composizione e nelle proprietà.

Sebbene i risultati che vengo a dare per quanto riguarda la formula della solanina da me studiata non possano ritenersi del tutto definitivi, tuttavia ho creduto di prender nota pubblicandoli; ciò che avrei potuto fare molto prima se le esigenze dell'insegnamento ed alcune difficoltà sperimentali incontrate non avessero ritardato il lavoro.

La solanina è stata oggetto di studio di molti Autori i quali, ad eccezione di Missaghi [1] e di Oddo e Colombano, si occuparono principalmente della solanina estratta dai germi delle patate. Ma i risultati ottenuti dai diversi Autori sono così discordi che non si è potuto ancora stabilire con sicurezza la formula greggia di questo glucoside. Tra le diverse solanine estratte furono poi anche notate delle differenze per quanto riguarda alcune loro proprietà.

Per dimostrare meglio tali discrepanze credo utile riportare i risultati più importanti avuti dagli Autori che più recentemente si occuparono dell'argomento. Zwenger e Kind [2] estrassero dai germi di patata una solanina fondente a 240° la quale diede all'analisi:

C	60,4	60,19	59,72	60,02	59,73
H	8,48	8,41	8,37	8,45	8,27
N	1,31	1,42	—	—	—

formula: $C_{43}H_{71}NO_{16}$

Kletzinsky [3] dà lo stesso punto di fusione 240° con la composizione seguente:

(1) Gazz. chim. ital., V. 417.
(2) Annalen der Chem. Ph. t. CXVIII-129 e Repertoir de Chimie pure, IV, 74-(1862).
(3) Bullet. Soc. chim. t. VII, 452-1867,

C 61,02 H 8,47 N 3,39

formula: $C_{21}H_{35}NO_7$.

Hilger [1] dà come punto di fusione 235° e come composizione la seguente:

C 59,40 H 10,30 N 1,65

formula: $C_{42}H_{87}NO_{15}$.

Firbas [2] trova come punto di fusione 244° ottenendo come risultati analitici:

C	61,2	61,11	60,93
H	8,84	8,90	8,95
N	1,39	1,30	1,56

formula: $C_{52}H_{93}NO_{18}$.

Cazeneuve e Breteau [3] estrassero dai germi di patata una solanina con punto di fusione 250° (il più alto sino allora trovato) ed ottennero all'analisi le seguenti cifre:

C	60,23	60,38
H	8,68	8,66
N	2,51	2,56

formula: $C_{28}H_{47}NO_{10}$.

Oddo e Colombano analizzarono per i primi la solanina del solanum sodomaeum, già scoperta in tale pianta da Missaghi, e trovarono come punto di fusione 245°-250°.

Curioso è però che, mentre nella Nota già citata sui Rendiconti della Società Chimica di Roma, davano come media dei risultati d'analisi:

C 61,06 H 8,59 N 1,84

in base alla quale calcolavano le due formule

$$C_{38}H_{65}NO_{13} \quad e \quad C_{37}H_{63}NO_{13}$$

appena più tardi invece sulla Gazzetta Chimica Italiana davano come risultati:

(1) Liebig's Annalen t. CXCV, 321.
(2) Monatshefte fur Chemie, 10-541.
(3) Comptes rendus des Séances t. XXVIII (1899), 887.

					Media
C	61,06	60,15	60,70	60,62	60,63
H	8,63	8,63	8,55	8,74	8,64
N	2,94	3,23	3,07	3,05	3,07

calcolando come formula $C_{23}H_{39}NO_8$, senza dare alcuna spiegazione di così grande distacco.

Essendo la Memoria sulla Gazzetta Chimica, pubblicata più recentemente, così io ritengo come definitivi i risultati contenuti in quest'ultima.

Sembrandomi un giudizio abbastanza azzardato attribuire le differenze tra i risultati dei diversi ricercatori, ad errori sperimentali, io ho ritenuto piuttosto che esse potessero essere dovute al diverso grado di purezza delle solanine sinora studiate, e ciò, o per vizio dei metodi di estrazione adoperati, o per trasformazioni che la solanina può subire per la sua funzione nelle piante dalle quali si estrae.

Studiai quindi il mezzo di rendere quanto più semplice e rapida fosse possibile l'estrazione della solanina, in modo che questa non potesse subire alterazione alcuna.

Tra i diversi solanum, il solanum sodomaeum [1] è quello che contiene la maggior quantità di solanina. Esso produce delle bacche le quali si presentano ordinariamente della grossezza delle sorbe e sono formate da un involucro legnoso di lieve spessore, ripieno di un abbondante denso succo che, dai saggi preliminari da me fatti, risultò molto ricco di solanina. Io pensai quindi che il mezzo più semplice per ricavare puro il glucoside poteva essere quello di partire unicamente dal succo delle bacche il quale, si può dire, rappresenta la soluzione naturale della solanina. E difatti sono riuscito ad ottenere purissima quest'ultima col seguente semplicissimo processo:

Kg. dieci di bacche di solanum sodomaeum, tutte sane e mature (gialle) vengono pressate bene in torchio. Il succo raccolto, denso, di color verde-cupo, con sospesi i semi (litri 3,950), viene

[1] Il solanum sodomaeum, nel vernacolo messinese chiamato *tossicheddu*, è molto diffuso nei dintorni di Messina.

versato in un grande pallone, addizionato di 80 gr. di acido acetico glaciale (sciolto in 50 cmc. d'acqua), agitato e quindi trattato con litri 3,950 di alcool a 93°: formasi tosto un abbondante precipitato verde di sostanze albuminoidi e coloranti. Lasciasi poscia il liquido in riposo sino alla dimane e si filtra per tela.

Il liquido filtrato che ha un colore giallo-chiaro, viene quindi, a porzioni, concentrato sino a poco più della metà per distillazione a pressione ridotta, a temperatura non superiore ai 50°.

I liquidi residui ottenuti, filtrati per tela dopo raffreddamento, vengono riuniti ed alcalinizzati fortemente con ammoniaca la quale produce subito intorbidamento impartendo al liquido una colorazione rossastra: lasciasi quindi in riposo per 36 ore. Si osserva dopo tal tempo in fondo al vaso un grande sedimento scuro, dovuto alla solanina, che occupa circa la 4ª parte del volume del liquido. Si decanta il liquido soprastante e si raccoglie il precipitato su acconcia tela, possibilmente alla pompa, a lieve aspirazione, poichè diversamente la filtrazione avviene stentata; indi lavasi con acqua la quale discioglie la massima parte della sostanza colorante, rendendo chiaro il precipitato. Quest'ultimo viene quindi asciugato incompletamente a mite calore, con che acquista un aspetto verdastro.

La solanina così ottenuta, viene disciolta a caldo in eccedente alcool a 80°, la soluzione filtrata a caldo ed il filtrato addizionato d'acqua sino a pronunciato intorbidamento: si ridiscioglie a caldo il precipitato formatosi e si lascia in riposo. Cristallizza così la solanina in aghi quasi incolori i quali si purificano per altre tre cristallizzazioni dall'alcool nella maniera precedente. Dai liquidi-madre venne recuperata la solanina disciolta sempre per concentrazione a pressione ridotta.

Si ottennero in tal modo in totale gr. 38,5 di solanina cristallizzata, con un rendimento cioè di 3,85 per ogni kg. di bacche e di 9,75 per ogni litro di succo.

La solanina così preparata imbrunisce a 280° e fonde a 286° decomponendosi alcuni gradi più sopra [1]. Questo punto di fusione così elevato, si stacca da quelli dati per le solanine sinora studiate

[1] Un campione di solanina da me estratto da bacche verdi collo stesso metodo aveva un punto di fusione quasi identico.

(i più alti punti di fusione sinora riscontrati sono di 250° dato da Cazeneuve e Breteau per la solanina dei germi di patata e di 245-250° dato da Oddo e Colombano per la solanina del solanum sodomaeum) ed è dovuto presumibilmente al grado di purezza molto più elevato della solanina da me estratta.

Nell' intraprendere l'analisi della solanina, mi accorsi che, lasciandola in essiccatore ad acido solforico od essiccandola in istufa, all'aria, quando essa aveva raggiunto un certo grado di secchezza, avveniva un leggiero aumento di peso.

Questo fatto mi fece pensare ad un'eventuale ossidazione del glucoside, tanto più che le pesate si facevano in recipiente chiuso. Riservandomi di studiare in seguito attentamente questo fatto, dirò pel momento che le esperienze da me fatte ebbero esito negativo, inquantochè non mi fu possibile constatare direttamente ossidazione alcuna. Ho potuto invece convincermi essere tale aumento di peso dovuto piuttosto alla grande igroscopicità della solanina, per evitare la quale è necessario eseguire l'essiccazione in corrente d' un gas secco.

Difatti, la solanina, tenuta per diversi giorni all'aria tra carta bibula, contiene, secondo la media dei valori da me ottenuti, il 10,60 % d'acqua che perde completamente a 110°. Se si lascia la sostanza secca all'aria, essa assorbe rapidamente acqua, come dimostra la seguente esperienza:

Gr. 0,5296 di solanina essiccata in istufa a 110°, lasciati all'aria in recipiente scoperto assorbirono dopo 35 minuti gr. 0,019 d'acqua corrispondenti al 3,59 % e dopo altre due ore altri gr. 0,0103 ossia in totale gr. 0,0293, corrispondenti al 5,53 %. Dopo 24 ore poi non assorbirono che pochi decimi di milligrammo.

Bisogna quindi tener conto di questo fatto nelle operazioni d'analisi, dovendo le pesate essere fatte colla massima precauzione e rapidità, se non si vuole incorrere in errori.

Le analisi vennero eseguite su sostanza essiccata a 110°, parte in corrente d' idrogeno, parte all'aria.

Quanto all'azoto, esso venne determinato col metodo di Dumas, raccogliendo il gas nell'azotometro. Adoperai in ogni caso dei tubi sufficientemente grandi e lunghi, trattandosi di bruciare delle quantità relativamente grandi di sostanza.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Sostanza disseccata all'aria a 110°.

I sostanza gr. 0,2689 : H_2O gr. 0,1981 : CO_2 gr. 0,5970
II sostanza gr. 0,3860 : H_2O gr. 0,2852 : CO_2 gr. 0,855
III sostanza gr. 0,6172 : N cmc. 11,85 a 25° e 750,4 mm.
IV sostanza gr. 0,5162 : N cmc. 8,2 a 23° e 749,1 mm.
V sostanza gr. 0,5667 : N cmc. 8,7 a 21° e 758,4 mm.
E su cento parti:

	Trovato					Composizione
	I	II	III	IV	V	media
C	60,55	60,41	—	—	—	60,48
H	8,26	8,28	—	—	—	8,27
N	—	—	2,14	1,78	1,76	1,89
O	—	—	—	—	—	29,36

Sostanza disseccata a 110° in corrente di idrogeno secco.

I sostanza gr. 0,2877 : H_2O gr. 0,2139 : CO_2 gr. 0,6425
II sostanza gr. 0,2611 : H_2O gr. 0,1974 : CO_2 gr. 0,583
III sostanza gr. 0,4726 : H_2O gr. 0,3514 : CO_2 gr. 1,0461
IV sostanza gr. 0,7855 : N cmc. 12,15 a 21° e 753,8 mm.
V sostanza gr. 0,8064 : N cmc. 14,4 a 23° e 761,3 mm.
E su cento parti:

	Trovato					Composizione
	I	II	III	IV	V	media
C	60,91	60,90	60,37	—	—	60,73
H	8,33	8,47	8,33	—	—	8,38
N	—	—	—	1,76	2,04	1,90
O	—	—	—	—	—	28,99

Come si scorge facilmente, i risultati ottenuti tanto per la so-
anza seccata all'aria, come per quella essiccata in corrente di
lrogeno, sono quasi identici In ambedue i casi però le quantità
i idrogeno e d'azoto sono inferiori a quelle trovate da Oddo e
olombano [1]. La formula greggia che spetta alla solanina da
ie analizzata, risulta conseguentemente molto diversa da quella

[1] Gazz. chim. ital. 1905 p. I, fasc. 1°.

proposta dai suddetti Autori, poichè, a causa della minore quantità d'azoto trovata, viene ad aumentare il numero degli atomi degli altri elementi.

In base ai precedenti risultati, si possono calcolare per la solanina da me studiata le seguenti due formule:

$C_{36}H_{57}NO_{13}$ la quale richiede per cento:

C	60,71
H	8,09
N	1,97
O	29,23

e $C_{36}H_{59}NO_{13}$ la quale richiede:

C	60,54
H	8,35
N	1,96
O	29,15

Tuttavia io non dò nessuna di tali formule come definitiva, poichè basta un piccolo errore nella determinazione dell'azoto per fare cambiare la formula; anzi io credo che una formula definitiva per la solanina non si potrá dare se prima non si saranno studiati con esattezza i suoi prodotti di scissione che sono zuccheri e solanidina. Stabilita la formula grezza della solanidina la quale, essendo meno complessa e più azotata della solanina, si presta meglio allo studio; caratterizzati lo zucchero o gli zuccheri che derivano dalla scissione idrolitica del glucoside, nonchè i rapporti quantitativi nei quali si formano, si potrà allora con sicurezza stabilire la formula greggia della solanina.

Alcuni tentativi in questo senso sono stati fatti, ma sinora, purtroppo, con successo incompleto.

La solanina da me estratta si presenta sotto forma di sostanza cristallina, incolora, lucente che, come è stato detto, fonde a 286° decomponendosi alcuni gradi più sopra.

Tale punto di fusione si mantiene inalterato anche per la sostanza secca.

Non cambia nemmeno quando la sostanza venga cristallizzata dall'alcool metilico, contrariamente a quanto hanno osservato Oddo

e Colombano per la solanina da loro ottenuta dallo stesso solanum. I succitati Autori difatti s'accorsero che la loro solanina fondente a 245°-250°, cristallizzata dall'alcool metilico, si presentava in bei cristalli fondenti a 275-280° e si proponevano nella loro memoria di studiare a che cosa fosse dovuto questo innalzamento del punto di fusione. Certamente l'alcool metilico, nella sua qualità di solvente, altra influenza non può avere che quella di purificare la solanina, onde questo elevamento del punto di fusione il quale, in questo caso, si avvicina a quello da me trovato, mi rende sempre più sicuro essere la solanina da me esaminata completamente pura, mentre quella analizzata da Oddo e Colombano era probabilmente un miscuglio di solanina identica con quella da me estratta e di qualche prodotto di trasformazione di essa.

Ciò spiegherebbe anche la differenza tra i risultati analitici.

La solanina da me ottenuta è pochissimo solubile in alcool assoluto sia a freddo che a caldo; più solubile nell'alcool a 93°-95°; le soluzioni ottenute però gelatinizzano per raffreddamento. Molto solubile è invece nell'alcool diluito (50° a 80°) dal quale cristallizza in aghi, talora abbastanza lunghi, variamente aggruppati.

È quasi insolubile in etere e benzolo; insolubile nell'acqua nella quale però si discioglie rapidamente e completamente per aggiunta di acidi; alquanto solubile nell'alcool metilico.

Si discioglie poco a freddo nell'acido acetico glaciale; alquanto di più a caldo. È facilmente solubile invece, anche a freddo, nell'acido acetico diluito.

E' dotata di un potere rotatorio sinistrogiro piuttosto alto, ciò che, almeno a quanto mi consta, nessuno ancora aveva rilevato per la solanina.

1° Una soluzione di gr. 0,5091 di solanina essiccata a 110°, nell'alcool a 50°, (volume 100 cmc.) diede, osservata al polarimetro ai raggi del sodio, in tubo di 40 cm. a t. 26°, una deviazione media di — 1°, 35′.

2° Una soluzione di gr. 1,0592 di solanina essiccata a 110°, nell'alcool a 50° (volume 100 cmc.) diede, osservata al polarimetro ai raggi del sodio, in tubo di 22 cm. a t. 26°, una rotazione media di — 1°, 48′.

Trattandosi di soluzioni diluite non ho calcolato il potere rotatorio specifico per non incorrere in probabili errori.

Sciolta nell'acido cloridrico al 2 % e fatta bollire la soluzione, dopo qualche minuto intorbida dando luogo ad un precipitato bianco, cristallino, leggiero, dovuto al cloridrato di solanidina, mentre il liquido acquista la proprietà di ridurre istantaneamente il liquore di Fehling per la presenza, già da tutti gli autori constatata, di zuccheri riduttori.

Di fronte ai reattivi coloranti si comporta quasi identicamente alla solanina delle patate. I seguenti saggi vennero fatti su solanina pura cristallizzata, da me ottenuta dal s. sodomaeum, di confronto con un campione di solanina delle patate la quale fondeva a 240°, esistente in questo Laboratorio e proveniente dalla spettabile Casa Kahlbaum di Berlino.

Acido nitrico dens. 1,52. — Colorazione gialla paglierina persistente.

Acido nitrico dens. 1,48. — Colorazione gialla che diventa rosso-violetta ai bordi.

Acido nitrico dens. 1,40. — Colorazione rosea che poi diventa violetta.

Acido solforico dens. 1,835. — A freddo prima colorazione gialla che dopo un po' di tempo diventa verde-bluastra ai bordi e quindi violetta-scura. Scaldando invece leggermente si ha subito magnifica colorazione rosso sangue che passa tosto al violetto.

La solanina delle patate ha preso invece subito una colorazione bruna.

Reattivo di Erdmann. — Subito colorazione gialla-ranciata che dopo qualche minuto diventa violacea ai bordi e rosso-chiara internamente.

Reattivo di Froehde. — Subito colorazione gialla che passa tosto all'arancio e diventa verde-cupo-violaceo ai bordi: infine colorazione rosso-violetta cupa.

Acido solfovanadico. — Colorazione verdognola che diventa rosso-violetta ai bordi.

Acido solforico ed acqua di bromo. — Sciogliendo piccola quantità di solanina nell'acido solforico, ed aggiungendo a goccie acqua di bromo, si osservano delle striscie rosso-violette.

Cloruro platinico (reazione di Missaghi). — Scaldando piccola quantitá di solanina a b. m. con 2 gocce di soluzione piuttosto di-

luita di cloruro di platino, quando il liquido è quasi arrivato a secchezza, si forma una intensa colorazione violetta.

La solanina delle patate, di fronte ai precedenti reattivi (eccettuato l'acido solforico) si comporta come la solanina da me estratta dal solanum sodomaeum.

L'insieme dei caratteri di quest'ultima dimostra il grande stato di purezza del glucoside da me in maniera così semplice isolato, e mi dà a sperare che, continuandone lo studio, assieme a quello dei prodotti di scissione dello stesso, mi sarà possibile pervenire a stabilire definitivamente la formula finora tanto discussa della solanina.

Nel chiudere ringrazio lo studioso giovane sig. Ludovico Broccio per l'assiduità colla quale mi ha seguito nello svolgimento pratico del presente lavoro.

Messina, Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università, giugno 1905.

Condensazione della flavindulina con composti metilenici [1]

Nota di GUIDO BARGELLINI

(*Giunta il 17 giugno 1905*).

Da alcuni anni il prof. F. Sachs [2] aveva descritto una condensazione della flavindulina colla desossibenzoina, condensazione che stava in stretti rapporti con la reazione dei composti d'azonio con le amine che Kehrmann aveva studiato in quel tempo [3]. Per consiglio del prof. Franz Sachs, ho cominciato a preparare altri rappresentanti di questa classe di sostanze coloranti che si ottengono per condensazione della flavindulina con composti metilenici

[1] Il presente lavoro fu eseguito durante il semestre invernale 1904-1905 nel I. Istituto Chimico della Università di Berlino. Un riassunto di esso fu pubblicato nei Berichte (Vol. 38 pag. 1742) coll'intestazione: Franz Sachs und Guido Bargellini: Ueber die Condensation von Flavindulin mit Methylenverbindungen.

Al prof. Sachs, che mi fu largo di cortesi consigli e che in ultimo mi ha dato facoltà di pubblicare il lavoro completo in italiano sotto il solo mio nome, io devo esprimere qui i miei più vivi ringraziamenti.

[2] Sachs, Berichte 31, 3073.

[3] Kehrmann, Berichte 29, 2317.

e comunico adesso i risultati fin'ora ottenuti perchè, dovendo lasciare questo laboratorio, sono costretto ad interrompere il lavoro.

La condensazione della flavindulina colla desossibenzoina si effettua in soluzione alcoolica in presenza di idrato sodico. La soluzione rosso aranciata della flavindulina subito si colora intensamente in verde e si separa il prodotto di condensazione incristallini verdi scuri con riflessi simili a quelli dei cristalli di permanganato. A questo prodotto il Sachs in base ad una analisi, attribuì la formula $C_{40}H_{28}O_2N_2$. Se si scioglie la base nell'alcool e si aggiungono alcune goccie di acido cloridrico, il colore verde del liquido si trasforma in un intenso colore bleu. Questo colore non è però assai stabile perchè lasciando a sè la soluzione per qualche tempo o, più presto, riscaldandola diviene rosso aranciata quasi del colore delle soluzioni del sale di flavindulina. Il Sachs spiegò allora questo comportamento ammettendo una trasformazione di un composto p-chinoide in un o-chinoide [1]. Ripetendo ora la ricerca, ho potuto confermare queste osservazioni; non mi riuscì però a trovare con gli altri derivati di questa serie finora studiati simili coppie ben nette di sali isomeri: sempre si formavano subito di preferenza i sali stabili rosso aranciati.

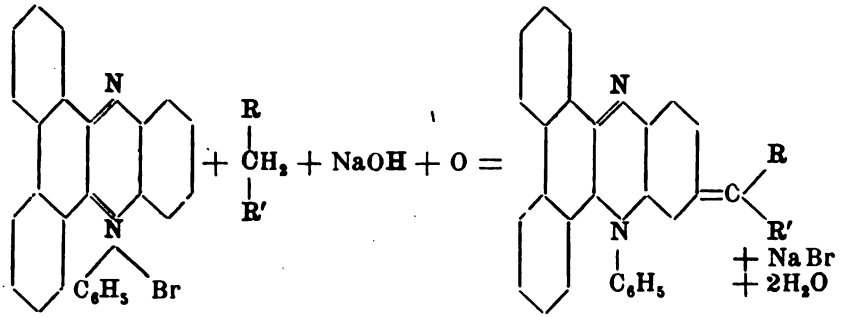
Io ho preparato per ora i prodotti di condensazione dell'etere acetacetico, l'etere malonico, l'etere cianacetico, il malonitrile, il cianuro di benzile, l'acetilacetone da una parte e la flavindulina dall'altra. Per effettuare le condensazioni mi sono partito invece che dal cloridrato, che contiene sempre molta cenere, dal bromidrato della flavindulina (formula I) che si può ottenere abbastanza puro allo stato di polvere rossa cristallina poco solubile nell'acqua, trattando con acido bromidrico una soluzione acquosa del cloridrato del commercio.

Anche i nuovi prodotti di condensazione ottenuti sono verdi, ma la loro composizione è un poco differente da quella del prodotto di condensazione della flavindulina colla desossibenzoina: ciascuno di essi contiene una molecola di acqua di meno. Analogamente a quanto avviene quando l'ammoniaca o le amine primarie o secondarie della serie alifatica o della serie aromatica si condensano colle basi d'azonio, nella condensazione dei composti

[1] Sachs, loc. cit.

metilenici colla flavindulina deve aver luogo contemporaneamente un'ossidazione per es. per azione dell'ossigeno dell'aria. È da ammettersi che il composto metilenico prenda in un anello benzenico la posizione para rispetto all'azoto azinico, analogamente a quanto dimostrò Kehrmann per le amine [1].

La loro formazione si può esprimere quindi con la seguente reazione generale:



Formula I Formula II

La basicità di questi prodotti di condensazione diminuisce quanto più sono negativi i radicali R e R'.

I. — *Bromidrato di flavindulina e desossibenzoina.*

$$\text{Formula II} \begin{cases} R : CO . C_6H_5 \\ R' : C_6H_5 \end{cases}$$

La preparazione si eseguisce nella maniera che fu descritta dal Sachs [2] adoperando come prodotto di partenza il cloridrato. Fra le proprietà di questo prodotto di condensazione bisogna aggiungere quanto segue:

La sostanza purificata sciogliendola nel benzolo e facendola precipitare con etere di petrolio, si fonde a circa 220°. Si scioglie facilmente nell'acido solforico concentrato: la soluzione colorata in rosso diviene gialla per aggiunta di molta acqua.

[1] Kehrmann, loc. cit.
[2] Sachs. loc. cit.

II. — *Bromidrato di flavindulina e etere acetacetico.*

$$\text{Formula II} \begin{cases} R : CO . CH_3 \\ R' : COOC_2H_5 \end{cases}$$

Alla soluzione di gr. 3,35 (1 mol.) di bromidrato di flavindulina in 250 cc. di alcool si aggiunge un grammo (1 mol.) di etere acetacetico. La soluzione colorata in rosso aranciato scuro, per aggiunta di un cc. (1 mol.) di soluzione normale di soda diviene subito verde smeraldo. Si riscalda fino all'ebollizione dell'alcool e si lascia in riposo per circa 24 ore. Così si separa circa 1,5 gr. di un composto cristallino di colore verde quasi nero il quale si lava bene con acqua calda, nella quale è insolubile, per asportare i sali minerali. La sostanza così ottenuta si può purificare sciogliendola nel benzolo e facendola poi precipitare con etere di petrolio: si forma allora una polvere bleu nera che si fonde a 205° - 206°. Sottoposta all'analisi dette i seguenti risultati:

I. Sostanza gr. 0,259 (sostanza impiegata gr. 0,2600 — cenere gr. 0.001) dettero gr. 0,7523 di CO_2 e gr. 0,1170 di H_2O.

II. Sostanza gr. 0,1564 (sostanza impiegata gr. 0,1571 — cenere gr. 0,0007) dettero gr. 0,4528 di CO_2 e gr. 0,0716 di H_2O.

III. Sostanza gr. 0,234 (sostanza impiegata gr. 0,235 — cenere gr. 0 001) dettero c. c. 11,2 di N misurato a 17° e 760 mm. Donde

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_{22}H_{24}O_3N_2$
C %	79,21	78,95	—	79,33
H %	5,01	5,08	—	4,98
N %	—	—	5,55	5,80

Questa sostanza è pochissimo solubile nell'etere e nell'etere di petrolio, un po' meglio nel benzolo, nell'acetone e nell'etere acetico, assai facilmente nel cloroformio. Il colore delle soluzioni è sempre verde più o meno intenso. La soluzione nell'acido acetico è rosso aranciata. Si scioglie facilmente anche nell'acido solforico conc.: la soluzione che è rossa diviene gialla per aggiunta di molta acqua, senza dar luogo ad alcun precipitato. Trattando la sostanza con acido nitrico concentrato si forma un olio scuro insolubile, che, per aggiunta di acqua, si condensa e non è stato per ora studiato.

Se si scioglie nel toluolo il prodotto di condensazione descritto e si fa passare una corrente di acido cloridrico secco attraverso la soluzione, si separa una polvere rosso violetta che si scioglie nell'alcool con colore rosso. Se a questa soluzione si aggiunge una soluzione alcoolica di cloruro platinico, si precipita un cloroplatinato rosso che a 200° comincia un po' ad annerirsi, ma che a 250° non è ancora fuso.

gr. 0,3658 di questo cloroplatinato dettero gr. 0,0532 di platino. Donde

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{20}O_6N_4Cl_6Pt$
Pt %	14,54	14,05

III. *Bromidrato di flavindulina e etere malonico.*

$$\text{Formula II} \begin{cases} R : COOC_2H_5 \\ R' : COOC_2H_5 \end{cases}$$

La preparazione e la purificazione della sostanza si eseguiscono come ho detto per il precedente prodotto di condensazione. Gr. 8,45 di bromidrato di flavindulina sciolti in 500 cc. di alcool furono condensati con gr. 3,1 di etere malonico in presenza di 2 cc. di soluzione normale di soda. Prodotto di condensazione gr. 4 circa. Esso è di aspetto cristallino e di colore verde scuro con riflessi violetti. Purificato sciogliendolo nel benzolo e riprecipitandolo con etere di petrolio, si fonde a circa 215°.

Sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati:

I. Sostanza gr. 0,1694 dettero gr. 0,4783 di CO_2 e gr. 0,0806 di H_2O.

II. Sostanza gr. 0,3959 dettero c. c. 20 di N misurato a 17° e 774 mm. Donde

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{23}H_{20}O_4N_2$
C %	77,00	—	77,04
H %	5,28	—	5,06
N %	—	5,97	5,45

E' poco solubile nell'etere e nell'etere di petrolio, di più nell'alcool caldo (con colore verde bleu) e nel benzolo, molto solubile nel cloroformio. La soluzione nell'acido acetico ha colore verde

oliva. Anche nell'acido solforico concentrato si scioglie facilmente: la soluzione colorata intensamente in rosso ciliegia, per aggiunta di molta acqua, diventa giallo rossastra. La soluzione nel cloroformio diviene subito gialla per azione dell'acido cloridrico gassoso. Se si fa passare una corrente di acido cloridrico secco attraverso alla soluzione della sostanza nel toluolo, si precipita una polvere rossa cristallina che si scioglie nell'alcool con colore rosso. Se a questa soluzione si aggiunge una soluzione alcoolica di cloruro platinico, si precipita il cloroplatinato allo stato di polvere rossa.

IV. *Bromidrato di flavindulina e etere cianacetico.*

$$\text{Formula II} \begin{cases} R : CN \\ R' : COOC_2H_5 \end{cases}$$

Preparazione come i precedenti prodotti. Gr. 0,5 di bromidrato di flavindulina sciolti in 450 cc. di alcool e trattati con gr. 2,2 di etere cianacetico in presenza di due cc. di soluzione normale di soda, dettero gr. 3,3 di un prodotto di condensazione verde scuro con riflessi violetti. Siccome si scioglie poco nel benzolo, è meglio, per purificarlo, scioglierlo nel cloroformio e farlo precipitare con etere di petrolio. A 285° non è ancora fuso.

Sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0,1730 di sostanza (sostanza impiegata gr. 0,1738 — cenere gr. 0,0008) dettero gr. 0,5027 di CO_2 e gr. 0,0718 di H_2O. Donde

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{21}O_2N_3$
C %	79,24	79,65
H %	4,61	4,50

Si scioglie pochissimo nell'etere e nell'etere di petrolio, un poco di più nel benzolo, meglio ancora nell'alcool caldo (con colore verde bleu) molto facilmente nel cloroformio. La soluzione nell'acido acetico è verde bleu. Si scioglie facilmente nell'acido solforico concentrato: la soluzione colorata intensamente in rosso dà, per aggiunta di molta acqua, un precipitato verde. Se si fa passare una corrente di acido cloridrico secco attraverso alla soluzione nel toluolo si precipita una polvere rossa che si scioglie facilmente nell'alcool. Se alla soluzione alcoolica rossa si aggiunge

una soluzione alcoolica di cloruro platinico, si precipita il cloroplatinato allo stato di polvere rossa.

V. *Bromidrato di flavindulina e nitrile malonico.*

$$\text{Formula II} \begin{cases} R : CN \\ R : CN \end{cases}$$

Gr. 6,6 di bromidrato di flavindulina sciolti in cc. 450 di alcool e trattati, nella maniera precedentemente descritta, con gr. 1 di nitrile malonico e cc. 1,5 di soluzione normale di soda dettero gr. 8,3 di un prodotto di condensazione cristallino verde scuro con riflessi violetti, che a 280° non è ancora fuso. Per purificarlo si scioglie nel cloroformio e si fa precipitare con etere di petrolio. Sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati.

gr. 0,2455 di sostanza (sostanza impiegata gr. 0,2507 — cenere gr. 0,0052) dettero gr. 0,7444 di CO_2 e gr. 0,0896 di H_2O. Donde

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{16}N_4$
C %	82,69	82,85
H %	4,05	3.81

È solubile nell'alcool, nel benzolo, nell'etere e nell'etere di petrolio ancora più difficilmente degli altri prodotti di condensazione descritti in questa nota; però si scioglie facilmente nel cloroformio. Il colore delle soluzioni nei detti solventi, come pure il colore della soluzione nell'acido acetico, è verde o verde bleu. Nell'acido solforico si scioglie facilmente: la soluzione di colore rosso dà, per aggiunta di molta acqua, un precipitato verde.

Se si scioglie questo prodotto di condensazione nel toluolo e si fa passare una corrente di acido cloridrico secco attraverso la soluzione verde, si precipita il cloridrato come polvere rossa che si scioglie facilmente nell'alcool con colore rosso. Se a tale soluzione si aggiunge una soluzione alcoolica di cloruro platinico precipita il cloroplatinato allo stato di polvere rossa cristallina.

VI. *Bromidrato di flavindulina e cianuro di benzile.*

$$\text{Formula II} \begin{cases} R : CN \\ R' : C_6H_5 \end{cases}$$

Gr. 7,4 di bromidrato di flavindulina sciolti in cc. 250 di alcool furono fatti reagire nella maniera già indicata per i prece-

denti composti con gr. 2 di cianuro di benzile e due cc. di soluzione normale di soda. Si separarono gr. 2,10 di una sostanza verde scura di aspetto cristallino che si fonde a 240°-241°. Si può purificare, in maniera analoga agli altri prodotti descritti, sciogliendola nel benzolo e facendola precipitare con etere di petrolio. Sottoposta all'analisi dette i seguenti risultati:

I. gr. 0,1466 di sostanza dettero gr. 0,4655 di CO_2 e gr. 0,0648 di H_2O.

II. gr. 0,1777 di sostanza dettero c. c. 14,5 di N misurati a 17° e 749 mm. Donde:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{24}H_{21}O_2$
C %	86,60	—	86,62
H %	4,91	—	4,46
N %	—	9,35	8,92

Si scioglie pochissimo nell'etere e nell'etere di petrolio, discretamente nell'alcool freddo, nell'etere acetico e nell'acetone, più facilmente nell'alcool caldo e nel benzolo; molto solubile nel cloroformio. Il colore delle soluzioni è verde o verde bleu: anche la soluzione nell'acido acetico ha colore verde.

Si scioglie nell'acido solforico concentrato: la soluzione, che presenta intenso colore rosso ciliegia, diviene verde per aggiunta di molta acqua.

Quando si fa passare una corrente di acido cloridrico secco attraverso alla soluzione di questa sostanza nel toluolo si precipita il cloridrato come polvere rossa che si scioglie facilmente nell'alcool con colore verde. Se a tale soluzione si aggiunge una soluzione alcoolica di cloruro platinico, si precipita il cloroplatinato allo stato di polvere verde giallastra che a 210° comincia ad annerirsi, ma non è ancora fusa a 250°.

VII. *Bromidrato di flavindulina e acetilacetone.*

$$\text{Formula II} \left\{ \begin{array}{l} R : COCH_3 \\ R' : COCH_3 \end{array} \right.$$

Operando nella maniera già descritta per preparare i precedenti composti, si depositava soltanto una piccola quantità di pro-

dotto di condensazione, perchè questo è solubile nell'alcool più delle altre sostanze precedentemente descritte. Onde per ottenere un rendimento migliore, sciolsi gr. 5,10 di bromidrato di flavindulina in 350 cc. di alcool, aggiunsi gr. 1,15 di acetilacetone e infine cc. 1,5 di soluzione normale di soda: quindi il liquido, già diventato verde, lo sottoposi alla distillazione finchè rimasero di esso come residuo circa 100 cc. Dopo averlo lasciato a sè per 24 ore separai per filtrazione il prodotto di condensazione depositatosi (circa gr. 2,6) lavai bene con acqua e feci asciugare. Esso costituisce una polvere verde oliva che si fonde a circa 245°. Purificato sciogliendolo nel benzolo e facendolo precipitare con etere di petrolio, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3926 di sostanza dettero gr. 1,1772 di CO_2 e gr. 0,1783 di H_2O. Donde

	Trovato	Calcolato per $C_{21}H_{22}O_2N_2$
C %	81,77	81,93
H %	5,04	4,85

Si scioglie molto facilmente nel cloroformio, nell'alcool e nel benzolo, un po' meno nell'acetone e nell'etere acetico, pochissimo nell'etere di petrolio. Il colore delle soluzioni è per lo più verde oliva. Nell'acido acetico si scioglie con colore giallo bruno. Nell'acido solforico concentrato si scioglie facilmente e la soluzione rosso ciliegia diventa gialla per aggiunta di molta acqua.

Se si fa passare una corrente di acido cloridrico secco attraverso alla soluzione di questa sostanza nel cloroformio si precipita una polvere rosso violetta che si scioglie nell'alcool con colore giallo rosso.

Anche nella soluzione della sostanza nel toluolo l'acido cloridrico gassoso provoca la precipitazione di una polvere: essa però è rosso scura e si scioglie nell'alcool con colore rosso. Se a questa soluzione si aggiunge una soluzione alcoolica di cloruro platinico si precipita il cloroplatinato allo stato di polvere rosso scura.

Riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli per mezzo della fenilidrazina.

Nota I. di G. ODDO ed E. PUXEDDU.

(Giunta il 9 luglio 1905).

La riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli si otteneva finora per mezzo dello zinco e acido acetico, o meglio dello stagno ed acido cloridrico; ma, come abbiamo avuto occasione di mostrare a proposito delle nostre ricerche sugli azoeugenoli [1], il processo è alquanto lungo e il rendimento scarso, a cagione della facile alterabilità degli aminofenoli a contatto di quei reattivi.

Ne abbiamo voluto ricercare perciò un altro più conveniente; e i nostri tentativi furono largamente ricompensati da successo quando impiegammo come riduttore la fenilidrazina.

L'azione di essa sugli ossiazocomposti era stata studiata frequentemente prima di noi allo scopo di ricercare se quei corpi si dovessero considerare o no come monoidrazoni dei chinoni. E desta certamente meraviglia che ai chimici i quali se ne sono occupati, quantunque con intento diverso, sia potuta sfuggire l'interessante reazione da noi ora scoperta.

Quando si riscalda in una bevuta su cartone d'amianto il miscuglio di una molecola d'un ossiazocomposto qualunque con 2 mol. o poco più di fenilidrazina, con l'inalzarsi della temperatura l'ossiazocomposto va gradatamente disciogliendosi nella base; ma a circa 110° avviene un'energica reazione con rapido sviluppo di gas o vapori e brusco inalzamento di temperatura, reazione che continua così energica per circa 5 minuti, anche togliendo, com'è necessario di fare subito, la bevuta dall'azione del fuoco. La temperatura arriva a salire spontaneamente a 180-200°. Non più oltre di quel tempo incomincia ad abbassarsi, diminuisce lo sviluppo di gas e vapori sino a cessare del tutto col raffreddamento. La riduzione allora è completa. Il prodotto spesso cristallizza.

Per ricavarne l'aminofenolo in molti casi basta discioglierlo in benzina bollente: col raffreddamento cristallizza subito l'aminofenolo che raccolto e lavato con un po' di benzina spesso è quasi

[1] Gazz. chim. ital. XXXV, I, 55 e 74.

puro: perchè lo diventi del tutto basterà cristallizzarlo una o due volte ancora da benzolo o da ligroina o anche da acqua, secondo i casi. Altre volte invece conviene trattare il prodotto della reazione con soluzione diluita d'un idrato alcalino, estrarre con etere e basi rimaste non disciolte e riprecipitare l'aminofenolo con la corrente di CO_2. Il rendimento è spesso teorico o quasi.

Il processo si compie nel modo rappresentato dalla seguente equazione:

$$R\begin{cases} OH \\ N = N - C_6H_5 \end{cases} + 2C_6H_5NH - NH_2 =$$

$$= R\begin{cases} OH \\ NH_2 \end{cases} + H_2NC_6H_5 + 2C_6H_6 + 2N_2$$

in cui R esprime un radicale aromatico qualunque.

A questo modo abbiamo ottenuto finora la riduzione sia degli orto- che dei paraossiazocomposti; quali il benzol-azo-eugenolo, -p cresolo, -carvacrolo, -fenolo.

Per la parte letteraria diremo che la proprietà della fenilidrazina di decomporsi in date condizioni in benzina, idrogeno e azoto:

$$C_6H_5NH \,.\, NH_2 = C_6H_6 + H_2 + N_2$$

era stata osservata molte volte finora. La constatò Baeyer [1] nell'azione del solfato di rame, Zincke [2] in quella del cloruro ferrico, Merz e Ris [3] si accorsero che coi nitrofenoli o- e p. avveniva a caldo un'energica reazione, ma non indicarono di qual natura; però poco più tardi Barr [4] nel medesimo laboratorio dimostrò che avviene la riduzione rapida del gruppo $-NO_2$ in $-NH_2$. Un anno dopo [5] O. Fischer e L. Wacker trovarono che nelle nitrosobasi aromatiche per azione della fenilidrazina in condizioni diverse si riduceva pure facilmente il gruppo -NO in $-NH_2$, e così nel nitrosofenolo.

(1) Berichte *18*, 90 (1885). Analogamente si comportano altre idrazine aromatiche: costituisce anzi questo uno dei migliori metodi per sostituire $-NH_2$ con H nelle ammine aromatiche, passando per le idrazine.

(2) Berichte *18*, 787 (1885).

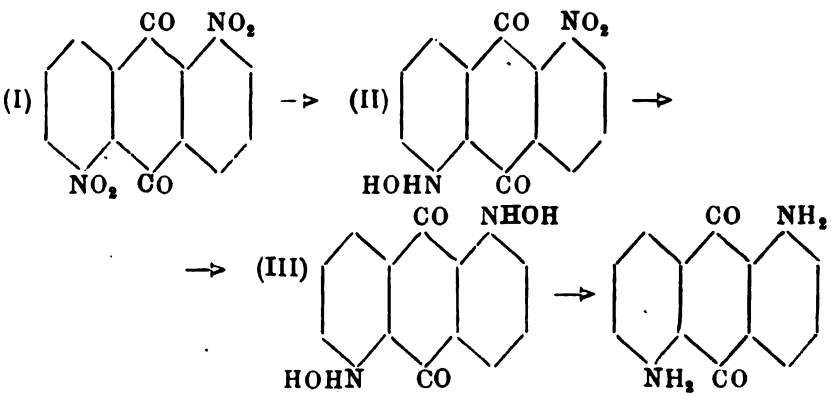
(3) Berichte *19*, 1754 (1886).

(4) Berichte *20*, 1497 (1887).

(5) Berichte *21*, 2609 (1888) e *22*, 622 (1889).

Ma questi primi risultati non incitarono ad altre ricerche, poichè solo parecchi anni dopo troviamo che Plancher [1] estende il processo di riduzione trovata da O. Fischer e L. Wacker anche ad altri nitrosofenoli; mentre quasi contemporaneamente Walter [2] non solo continuava lo studio della riduzione dei nitroso e nitrocomposti aromatici, ma cimentava altri corpi ed osservava che con i nitrocomposti alifatici non si riusciva a definire la reazione; che il nitrato di etile reagisce in autoclave con la fenilidrazina con violenza estrema; l'azobenzina si riduce in idrazo; l'amidoazobenzina in parafenilendiammina; la diazoamidobenzina reagisce con esplosione; non vengono ridotti i nitrili nè i gruppi idrazonici; e nella tiocarbanilide come nelle amidine avviene la sostituzione di un radicale $-HNC_6H_5$ dell'anilina con quello $-HN-NHC_6H_5$ della fenilidrazina.

Dopo questi lavori però, si usò sempre praticamente la fenilidrazina per ridurre i nitrocomposti, e nella letteratura non si riscontra più altro di notevole che l'osservazione fatta da Schmidt e Gattermann nel 1896 [3], che cioè per azione della fenilidrazina sull'1-5dinitroantrachinone (come anche sull'1-8) in soluzione alcoolica si ottengono assieme a diaminoantrachinone (IV), i due prodotti intermedi di riduzione nitroidrossilamin- (II) e diidrossilamminantrachinone (III).



prodotti intermedii che Walter con altri nitrocomposti non era riuscito ad isolare, quantunque lo avesse tentato.

(1) Gazz. chim. ital., *25*, II, 379 (1895).
(2) Journ. prakt. Chemic., *52*, 141 (1895) e *53*, 433 (1896).
(3) Berichte, *29*, 2941.

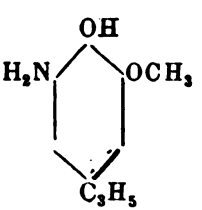
La riduzione da noi ottenuta degli ossiazocomposti in aminofenoli è da considerarsi forse, per il modo come si svolge, come la più elegante fra tutte queste descritte finora; essa è d'indole generale e ne estenderemo lo studio. Pubblicheremo difatti tra poco quello sui disazocomposti.

PARTE SPERIMENTALE.

I. *Benzolazoeugenolo e fenilidrazina.*

Il benzolazoeugenolo fu da noi descritto in una precedente memoria [1]. Si mescolano in una bevuta circa pesi uguali (gr. 4) di questo corpo e di fenilidrazina e si riscalda su cartone d'amianto, mentre si agita con un termometro che si tiene immerso nel miscuglio. A 110° comincia sviluppo di gas: togliendo la bevuta all'azione del calore la reazione continua e si fa più viva, mentre la colonna termometrica sale rapidamente fin sopra 200°. Ad un certo punto la reazione diventa vivissima e si ha sviluppo di vapori colorati; ma dopo pochi minuti cessa, la temperatura si abbassa e tutto il composto azoico si trova ridotto.

Il liquido bruno che si ottiene come prodotto della reazione si rapprende col raffreddamento in una massa solida, la quale è quasi completamente solubile negli alcali. La soluzione alcalina si agita con poco etere per toglierví quel po' di fenilidrazina che vi può esser rimasta inalterata e l'anilina che non distillò, e il liquido acquoso, separato dall'etereo, si sottopone alla corrente d'anidride carbonica: si ottiene un precipitato giallo-bruno abbondante, che cristallizza dalla ligroina in scagliette debolmente colorate in giallo e presenta tutte le reazioni del 5-aminoeugenolo:



recentemente [2] da noi descritto. Fonde a 110°. E' solubile a caldo nell'acqua, da cui cristallizza per raffreddamento in scaglie bianche.

[1] Gazz. chim. ital. XXXV, 46 (1905).
[2] Gazz. chim. ital. XXXV, 78 (1905).

Si scioglie nei solventi organici più comuni, negli acidi e negli alcali diluiti. La soluzione cloridrica trattata con cloruro ferrico dà una colorazione nera: diluendo diventa fluorescente. In soluzione acquosa decolora l'acqua di bromo.

Per maggiore sicurezza l'abbiamo analizzato. Sostanza gr. 0,2284: azoto raccolto cc. 15,5 alla temperatura di 10° ed alla pressione di mm. 752,6 di Hg.:

	Trovato %	Calc. per $C_{10}H_{13}O_2N$
N	8,0	7,8

E' dunque il 5-aminoeugenolo. Il rendimento è teorico.

II. *Benzolazo-p-cresolo e fenilidrazina.*

Il benzolazo-p-cresolo fu preparato secondo il metodo descritto da E. Nölting ed O. Kolm (1). Dalla ligroina si ottiene in cristalli giallo-aranciati, fondenti a 108-109°. Gr. 5 di questo corpo si trattano direttamente con circa un egual peso di fenilidrazina, come nella reazione precedentemente descritta: a 120° circa comincia lo sviluppo di gas; si toglie allora dalla fiamma la bevutina in cui si opera: la reazione procede, mentre il termometro sale oltre 200°. Col raffreddamento la massa cristallizza. La separazione del p-aminocresolo riesce nel modo più semplice sciogliendo la massa rappresa in benzina bollente e filtrando: l'aminocresolo cristallizza immediatamente e ricristallizzandolo una seconda volta si ha puro per l'analisi.

Gr. 0,2595 di sostanza hanno fornito cc. 25,5 di azoto alla temperatura di 10° e alla pressione di mm. 750 di Hg.

	Trovato %	Calc. per C_7H_9NO
N	11,5	11,4

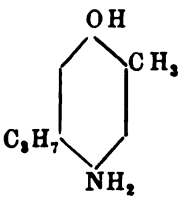
Le sue proprietá coincidono con quelle determinate di Nöelting e Kolm (2) per l'amino-p-cresolo $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH(1)\\ -CH_3(4)\\ NH_2(2)\end{matrix}\right.$. Fonde esattamente a 135°, è bianco, in scaglie brillanti, solubile in alcool, etere, meno in benzina, dalla quale cristallizza benissimo. La sua soluzione cloridrica viene colorata intensamente in rosso dal cloruro ferrico.

(1) Berichte XVII, 351.
(2) L. c.,

III. *Benzolazocarvacrolo e fenilidrazina.*

Il benzolazocarvacrolo l'abbiamo preparato in modo analogo al benzolazoeugenolo. Cristalli fondenti a 85°.

La reazione con la fenilidrazina fu condotta nel modo detto nei due casi precedenti. La massa ottenuta si purifica facilmente trattandola con benzina o ligroina bollente e filtrando: cristallizza subito in aghi rossi, fondenti esattamente a 134°, alterabili all'aria, solubili negli acidi e negli alcali diluiti. E' quindi l'aminocarvacrol ottenuto per la prima volta da Paternò e Canzoneri per riduzione del nitrosocarvacrolo. Resta fissata la posizione del radicale NH_2 nella molecola; difatti come il gruppo azoico, dal quale deriva, si trova in posizione para rispetto all'ossidrile:



Il rendimento è quasi teorico.

IV. *Benzolazofenolo e fenilidrazina.*

Il benzolazofenolo l'abbiamo ottenuto diazotando gr. 10 di anilina in cc. 22 di HCl al 40 % con cc. 50 di nitrito sodico al 20 %. Il diazosale ottenuto fu versato nella soluzione sodica di fenolo contenente gr. 10 di fenolo disciolti su cc. 45 di soda al 20 %. La reazione avviene prontamente e il rendimento è teorico. Il metodo descritto da Mazzara [1] ci ha dato risultati meno sodisfacenti. Fonde a 150°.

Gr. 2 di sostanza riscaldata al solito modo con circa un peso uguale di fenilidrazina reagisce facilmente verso 100° col solito sviluppo di gas e vapori. Il prodotto della reazione, che è solido dopo raffreddamento, si purifica sciogliendolo in benzina bollente e filtrando: si ottengono cristalli quasi incolori, che alla luce si alterano con grande rapidità. Fonde a 184°. Solubile negli acidi e negli alcali diluiti. La soluzione cloridrica trattata con cloruro ferrico si colora intensamente in rosso bruno. E' quindi il p-aminofenol conosciuto.

Cagliari, Istituto di chimica generale dell' Università, luglio 1905.

[1] Gazz. chim. ital., IX, 424.

Oltre alla frequenza anche la densità di corrente ha un'importanza notevole, perchè moltissime reazioni per una data frequenza non avvengono che al disopra di una data densità di corrente; ma questo avviene del resto anche colla corrente continua.

Finora fu studiata l'azione delle correnti alternate sulle soluzioni di molte sostanze, usando elettrodi di varia natura: gli argomenti più svolti furono l'elettrolisi dell'acido solforico e degli alcali, e quella dei cianuri alcalini, con elettrodi sia di platino che di altri metalli. A me parve opportuno lo studio dell'elettrolisi dei cloruri alcalini, sulla quale non c'è che un cenno fugace in una delle comunicazioni di Brochet e Petit [1], dove si dice che « nel « caso degli idracidi e dei loro sali alcalini vi è svolgimento del « metalloide, il quale per questi ultimi, è assorbito appena vi è « sufficiente alcali in soluzione ».

Gli ioni presenti nella soluzione per es. di cloruro potassico sono $K^{\cdot}$ e Cl'; se consideriamo il primo semiperiodo della corrente alternata siamo nel caso delle correnti continue: al catodo si scaricherà l'ione $K^{\cdot}$, all'anodo l'ione Cl'; il potassio per reazione secondaria sull'acqua darà idrogeno e KOH, se la velocità di questa reazione sarà maggiore della velocità delle alternazioni; l'ione OH' dell'idrato potassico tenderà a portarsi all'anodo dove Cl' e OH' si uniranno per dare acido ipocloroso:

$$Cl' + OH' + 2\oplus \rightarrow HOCl$$

o meglio ione ipocloroso ClO':

$$Cl' + OH' + 2\oplus \rightarrow ClO' + H_2O$$

Nel secondo semiperiodo avrà luogo il medesimo andamento a poli invertiti, per cui dopo qualche istante dal passaggio della corrente, intorno ad ognuno dei due elettrodi ci dovranno essere almeno quattro ioni:

$$K^{\cdot} \quad Cl' \quad OH' \quad ClO'$$

e certamente, specie innalzando la temperatura, dovrà comparire anche l'ione clorico ClO_3'.

In questa nota sono esposte alcune esperienze eseguite sulle soluzioni acquose dei cloruri di potassio e di sodio, in relazione

[1] Compt. Rend., *138*, 149, 1904.

alla formazione degli ipocloriti. Fu adoperata la corrente alternata fornita in Milano dalla « Edison », corrente che ha un'alternazione di 42 periodi al secondo. L' intensità di essa veniva misurata con un amperometro a filo caldo, il quale dava l'intensità media, se si ammette che la corrente sia perfettamente sinusoidale [1]. Quindi:

$$J \text{ medio} = 0.9 \text{ J eff.}$$

La differenza di potenziale agli elettrodi fu misurata con un voltometro pure a filo caldo, il quale dava i volta efficaci. — Il rendimento di corrente fu calcolato riferendosi al valore teorico corrispondente al passaggio di una corrente continua di intensità eguale all' intensità media. — La temperatura della cella elettrolitica veniva mantenuta bassa mediante una corrente esterna d'acqua fredda.

Furono usati elettrodi di platino; e anche in questo caso, come sempre quando si usano le correnti alternate, tali elettrodi vengono a ricoprirsi di nero di platino, a corrodersi, e a passare in soluzione sotto forma di cloruro, mentre si deposita al fondo, nel caso del cloruro di potassio, un miscuglio di nero di platino e di cloroplatinato potassico, e nel caso del cloruro sodico solo nero di platino.

L' intensità dell'attacco degli elettrodi dipende dalla densità di corrente: con densità di corrente basse gli elettrodi si ricoprono di nero anche prima che la densità di corrente sia tale da far svolgere gas agli elettrodi e da formare ipoclorito nella soluzione.

Gli elettrodi ogni volta prima di essere immersi nella soluzione venivano puliti e arroventati. L' ipoclorito fu titolato iodometricamente: la presenza di platino in sospensione, non aveva nessuna influenza sensibile sulla determinazione. Ciò fu dimostrato ripetendo più volte l'esperienza seguente: un dato volume di liquido ottenuto in una elettrolisi, posto in provetta chiusa con tappo, fu lasciato a sè per qualche tempo, in modo da dare agio al platino in sospensione di deporsi al fondo; avvenuto ciò, per decantazione fu separata una metà della soluzione e titolata per ipoclo-

[1] E' noto che per *valore medio* si intende la media dei valori di ugual segno per un semiperiodo; per *valore efficace* si intende la media quadratica, cioè la radice quadrata della media dei quadrati; tale ultimo valore è quello dato dagli strumenti termici, perchè le azioni indipendenti dal senso della corrente (e quindi il calore prodotto — Legge di Joule) sono proporzionali al quadrato dell' intensità.

rito; indi l'altra metà fu mescolata per ritornare in sospensione il platino e titolata a sua volta per ipoclorito: il risultato fu eguale in tutti due i casi. Veniamo ora ai risultati ottenuti nelle elettrolisi.

Cloruro di potassio.

Fu sempre usata una soluzione neutra al 20 % (3 grammo-molecole circa per litro). La superficie degli elettrodi di platino era in generale di 3 cm^2 (1 $^1/_2$ di larghezza per 2 di lunghezza). Si comincia ad osservare uno svolgimento di gas quando si usa una corrente di 13.5 Amp. medii per $dm.^2$; però le tracce di gas che si osservano alla chiusura del circuito cessano quasi subito, mentre gli elettrodi vanno diventando neri. Si comincia ad avere una apprezzabile quantità di ipoclorito appena ad una densità di corrente ND_{100} media di 54 Amp. Le tabelle seguenti danno i risultati ottenuti con soluzioni di cloruro di potassio. Tutti i dati si riferiscono agli Ampéres medii; quando si tratta di valori efficaci, ciò è indicato dall'abbreviazione *eff.* In luogo dell'ipoclorito è calcolato il cloro attivo ad esso corrispondente.

KCl 20 %

ND_{100} = 54 Amp. Superf. elettr. = 3 cm^2 Distanza = 2 cm. J eff. = 1,8 Amp. J med. = 1,62 Amp.

Tempo in min.	Temperatura	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo totale in grammi	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corrente
20′	17°	2,48	0,54	0,0028	0,0028	0,7139	0,39 %
45′	»	—	1,21	0,0027	0	—	0
60′	»	—	1,62	0,0027	0	—	0

Appena si fa passare la corrente si svolgono gas e si sente odore di cloro; gli elettrodi diventano neri prima nella parte posteriore: sono già tutti neri dopo 30 minuti, e allora non si svolge più gas. Come anche in tutte le esperienze seguenti, in fondo al liquido, dopo riposo, si trova un deposito rossiccio costituito da nero di platino mescolato a K_2PtCl_6; la soluzione sovrastante è giallognola e coll'idrogeno solforato precipita solfuro di platino.

TABELLA II.

KCl 20 %

ND_{100} = 81 Amp. Superf. elett. = 3 cm^2 Distanza = 2 cm. J eff. = 2,7 Amp. J med. = 2,43 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo totale in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corr. %	Osservazioni
0′	16°	3,83	—	—	—	—	—	
15	19°	3,67	0,61	0,0223	0,0223	0,8031	2,77	
30′	»	3,57	1,21	0,0398	0,0175	0,8031	2,18	
45′	»	3,49	1,82	0,0449	0,0051	0,8031	0,63	
60′	»	3,34	2,43	0,0523	0,0074	0,8031	0,92	
75′	»	3,25	2,94	0,0535	0,0012	0,8031	0,15	
90′	»	2,91	3,64	0,0535	0	0,8031	0	
105′	»	2,80	4,25	0,0535	0	0,8031	0	
120′	18°	2,77	4,86	0,0535	0	0,8031	0	
135′	»	2,77	5,46	—	—	—	—	Non si svolge
150′	»	2,79	6,07	0,0505	— 0,0030	1,6062	—	più gas
160′	»	2,82	6,39	0,0486	— 0,0019	0,5354	—	

Gli elettrodi alla fine dell'operazione sono ricoperti da uno strato rosso scuro, asportato il quale l'elettrodo presenta una superficie opaca (*matt*).

TABELLA III.

KCl 20 %

ND_{100} = 108 Amp. Super. elettr. = 8 cm^2. Distanza = 2 cm. J eff. = 3.6 Amp, J med = 3.24 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corr. %	Osservazioni
0′	16°	4,42	—	—	—	—	—	
15′	19°	4,14	0,81	0,0321	0,0321	1,0708	2,93	
30′	»	4,07	1,62	0,0523	0,0202	1,0708	1,88	
45′	»	3,99	2,43	0,0600	0,0077	1,0708	0,72	
60′	»	3,86	3,24	0,0674	0 0074	1,0708	0,69	
75′	»	3,76	4,05	0,0674	0	1,0708	0	Si svolgono appena traccie di gas.
90′	»	3,66	4,86	0,672	— 0,0002	1,0708	—	

TABELLA IV.

KCl 20 %

ND_{100} = 162 Amp. Superf. elett. = 3 cm^2 Distanza = 1,5cm. Jeff. = 5.4 Amp. J med. = 4,86 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl. attivo in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corr. %	Osservazioni
0′	16°	4,92	—	—	—	—	—	
15′	22,5°	4,89	1,215	0,0964	0,0964	1,6062	6,00	
30′	»	4,89	2,43	0,1850	0,0886	1,6062	5,51	
45′	23°	4,78	3,645	0,2534	0,0684	1,6062	4,25	
60′	24°	4,65	4,86	0,3123	0,0589	1,6062	3,66	
75′	»	4,54	6,075	0,3315	0,0192	1,6062	1,19	
90′	25°	4,38	7,29	0,3360	0,0045	1,6062	0,27	
105′	»	4,34	8,605	0,3454	0,0094	1,6062	0,58	
120′	»	4,26	9,72	0,3455	0	1,6062	0	
135	»	4,23	10,935	0,3455	0	1,6062	0	
150′	»	4,14	12,15	0,3455	0	1,6062	0	
180′	»	4,00	14,58	0.3285	— 0,0170	3,2124	—	Non si svolge più gas.
240′	»	3,93	19,44	0,2788	— 0,0497	6,4248	—	

Gli elettrodi sono diventati neri.

KCl 20 %

ND_{100} = 216 Amp. Superf. elett. = 3 cm^2 Distanza = 1 cm. Jeff. = 7,2 Amp. Jmed. = 6,48 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corr. %	Osservazioni
0′	16°	5,64	—	—	—	—	—	
15′	27°	5,34	1,62	0,2236	0,2236	2,1416	10,43	
30′	26°	5,39	3,24	0,4701	0,2465	2,1416	11,51	
45′	—	5,31	4,86	0,5708	0,1007	2,1416	4,70	
60′	27°	5,20	6,48	0,6366	0,0658	2,1416	3,07	
75′	—	5,19	8,10	0,6774	0,0408	2,1416	1,90	
90′	—	5,17	9,72	0,7129	0,0355	2,1416	1,66	
105′	—	5,10	11,34	0,7252	0,0123	2,1416	0,57	
120′	29°	5,03	12,96	0,7204	— 0,0048	2,1416	—	Continua a svi-
135′	25°	5,05	14,58	0,7060	— 0,0144	2,1416	—	lupparsi gas.
240′	25°	5,06	25,92	0,6637	— 0,0823	14,9912	—	

Le faccie anteriori degli elettrodi sono corrose, ma completamente splendenti.

Cloruro di sodio.

Fu usata una soluzione neutra di cloruro di sodio purissimo al 16,5 % (3 grammo-molecole circa per litro). Anche in questo caso la formazione di ipoclorito si osserva solo alla ND_{100} media di 54 Amp.

TABELLA VI.

NaCl 16,5 %

ND_{100} = 27 Amp. Superf. elettr. = 3 cm² Distanza = 1 cm. J eff. = 0,9 Amp, J med. = 0,81 Amp.

Tempo	Temperatura	Volta eff.	OSSERVAZIONI
0′	17°	2,21	Piccolo svolgimento gassoso
5′	»	2,06	» »
15′	»	1,87	Non si osserva più svolgimento gassoso

Non si ha nessuna reazione di ipoclorito; gli elettrodi sono leggermente anneriti.

TABELLA VII.

NaCl 16.5 %.

ND_{100} = 54 Amp. Superf. elettr. = 3 cm^2 Distanza = 1 cm. Jeff. = 1.8 Amp. J med. = 1.62 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl. in gr.	Rend. corr. %	Osservazioni
0′	16°	3,43	—	—	—	—	—	
15′	17°	3,13	0,405	0,0050	0,0050	0,5344	0,93	
30′	—	2,91	0,81	0,0098	0,0048	0,5344	0,89	
45′	—	2,78	1,215	0,0118	0,0020	0,5344	0,37	
60′	—	2,80	1,62	0,0110	— 0,0008	0,5344	—	Non si svolge più gas.

Gli elettrodi sono anneriti, il liquido diventa giallognolo, e sul fondo si ha un deposito di nero di platino.

TABELLA VIII.

NaCl 16.5 %

$ND_{100} = 81$ Amp. Superf. elettr. = 3 cm² Distanza = 1 cm. eff. = 2.7 Amp. J med. = 2.43 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corr. %	Osservazioni
0'	17°	3,66	—	—	—	—	—	
15'	19°	3,38	0,61	0,0084	0,0084	0,8031	1,04	
30'	»	3,24	1,21	0,0084	0	0,8031	0	
45'	18°	3,15	1,82	0,0103	0,0019	0,8031	0,23	Non si svolgono che traccie di gas.

Gli elettrodi sono ricoperti di nero, il quale si stacca facilmente lasciando la superficie sottostante opaca.

$ND_{100} = 108$ Amp. Superf. elettr. = 3 cm² Distanza = 1 cm. J eff. = 3.6 Amp. J med. = 3.24 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corr. %	Osservazioni
0′	17°	4,32	—	—	—	—	—	
15′	21°	4,27	0,81	0,0335	0,0335	1,0708	3,13	
30′	—	4,08	1,62	0,0577	0,0242	1,0708	2,26	
45′	—	3,97	2,43	0,0741	0,0164	1,0708	1,53	
60′	—	3,78	3,24	0,0805	0,0064	1,0708	0,59	
75′	—	3,63	4,05	0,0746	—0,0059	1,0708	—	
90′	—	3,60	4,86	0,0757	+0,0011	1,0708	—	Non si svolge più gas.

Gli elettrodi diventano completamente neri.

TABELLA VIII.

NaCl 16.5 %

ND_{100} = 81 Amp. Superf. elettr. = 3 cm^2 Distanza = 1 cm. eff. = 2.7 Amp. J med. = 2.43 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corr. %	Osservazioni
0'	17°	3,66	—	—	—	—	—	
15'	19°	3,38	0,61	0,0084	0,0084	0,8031	1,04	
30'	»	3,24	1,21	0,0084	0	0,8031	0	
45'	18°	3,15	1,82	0,0103	0,0019	0,8031	0,23	Non si svolgono che traccie di gas.

Gli elettrodi sono ricoperti di nero, il quale si stacca facilmente lasciando la superficie sottostante opaca.

$ND_{100} = 108$ Amp. Superf. elettr. = 3 cm² Distanza = 1 cm. J eff. = 3.6 Amp. J med. = 3.24 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corr. %	Osservazioni
0′	17°	4,32	—	—	—	—	—	
15′	21°	4,27	0,81	0,0335	0,0335	1,0708	3,13	
30′	—	4,08	1,62	0,0577	0,0242	1,0708	2,26	
45′	—	3,97	2,43	0,0741	0,0164	1,0708	1,53	
60′	—	3,78	3,24	0,0805	0,0064	1,0708	0,59	
75′	—	3,63	4,05	0,0746	— 0,0059	1,0708	—	
90′	—	3,60	4,86	0,0757	+ 0,0011	1,0708	—	Non si svolge più gas.

Gli elettrodi diventano completamente neri.

TABELLA X.

NaCl 16,5%

ND_{100} = 162 Amp. Superf. elettr. = 3 cm^2 Distanza = 1 cm. J eff. = 5,4 Amp. J med. = 4,86 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo in grammi	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corrente
0′	17°	5,62	—	—	—	—	—
15′	22°	5,43	1,215	0,1146	0,1146	1,6062	7,13
30′	—	5,36	2,43	0,1978	0,0832	1,6062	5,11
45′	—	5,22	3,645	0,2792	0,0814	1,6062	5,06
60′	—	5,22	4,86	0,2895	0,0103	1,6062	0,64
75′	—	5,00	6,075	0,2819	— 0,0076	1,6062	—
90′	—	4,87	7,29	0,2623	— 0,0196	1,6062	—

Gli elettrodi sono diventati neri.

ND_{100}=216 Amp. Superf. elettr. = 3 cm² Distanza=1 cm. J eff.=7,2 Amp. J med.=6,48 Amp.

Tempo	Temperat.	Volta eff.	Amp. ore	Cl attivo in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Osservazioni
15′	29°	1,62	0,2068	0,2068	2,1416	9,65	
30′	—	3,24	0,3301	0,1233	2,1416	5,75	
45′	26°	4,86	0,3730	0,0429	2,1416	2,00	
60′	27°	6,48	0,3520	— 0,0210	2,1416	—	
75′	32°	8,10	0,3057	— 0,0463	2,1416	—	
90′	—	9,72	0,2780	— 0,0277	2,1416	—	Continua abbondantemente lo svolg. gassoso

Gli elettrodi diventano neri solo nel mezzo delle faccie anteriori, e completamente neri nella parte posteriore. La diminuzione del tenore in ipoclorito, mentre si osserva ancora un abbondante sviluppo gassoso, e il fatto di avere una temperatura abbastanza elevata, fa supporre che si formi del clorato in quantità notevole. Infatti titolando la soluzione dopo l'elettrolisi, iodometricamente e col solfato ferroso per determinare ipoclorito e clorato in presenza uno dell'altro [1], si trovò che 10 cc. contenevano gr. 0,0082 di NaOCl e gr. 0,0183 di $NaClO_3$. L'esperienza elettrolitica fu quindi ripetuta tenendo più bassa la temperatura e determinando la quantità di clorato formatosi insieme a quella di ipoclorito.

[1] V. Classen, Ausgewählte Methoden der Analytischen Chemie, Fr. Vieweg Braunschweig 1903, vol. II, pag. 368-369 e 373-374. Iodometricamente si determina l'ipoclorito su una porzione. Un'altra porzione viene fatta bollire in modo che tutto l'ipoclorito si trasforma in clorato, che si titola col solfato ferroso ammonico; e dal clorato così ottenuto si detrae quello corrispondente all'ipoclorito precedentemente dosato.

TABELLA XII.

NaCl 16,5 %

ND_{100} = 216 Amp. Superf. elettr. = 3 cm² Distanza = 1 cm. J eff. = 7,2 Amp. J med. = 6,48 Amp.

Tempo	Temperat.	Amp. ore	Cl attivo in gr.	Aumento trov. di Cl in gr.	Aumento calc. di Cl in gr.	Rend. corr. ipoclorito %	Ipoclorito totale gr.	Clorato totale	Osservazioni
0	5°	—	—	—	—	—	—	—	
15′	20°	1,62	0,2320	0,2320	2,1416	10,83	0,2436	—	
30′	21°	3,24	0,3963	0,1643	2,1416	7,67	0,4161	—	
45′	23°	4,86	0,5010	0,1047	2,1416	4,88	0,5260	—	
60′	20°	6,48	0,5509	0,0499	2,1416	2,31	0,5784	—	
75′	—	8,10	0,5406	— 0,0103	2,1416	—	0,5686	—	
90′	—	9,72	0,5054	— 0,0352	2,1416	—	0,5307	0,329	
120′	—	12,96	0,4740	— 0,0314	4,2832	—	0,4974	0,635	Continua lo sviluppo gassoso

Gli elettrodi dopo l'operazione appariscono opachi e corrosi negli orli.

TABELLA XIII.

NaCl 16,5 %

ND_{100} = 324 Amp. Superf. elettr. = 1 cm^2 Distanza = 1 cm. J eff. = 3,6 Amp. J med. = 3,24 Amp.

Tempo	Temperat.	Amp. ore	Cl attivo in gr.	Aumento trovato di Cl in gr.	Aumento calcolato di Cl in gr.	Rend. corrente (ipoclorito) %	Ipoclorito totale in gr.	Clorato totale in gr.
15′	20°	0,81	0,1705	0,1705	1,0708	15,92	0,1790	—
30′	21°	1,62	0,3430	0,1725	1,0708	16,11	0,3601	0,0000
45′	21°	2,43	0,4639	0,1209	1,0708	11,29	0,4971	—
60′	22°	3,24	0,5102	0,0463	1,0708	4,32	0,5357	0,1932
75′	»	4,05	0,5250	0,0148	1,0708	1,38	0,5512	0,3320
L'esperienza fu rifatta nelle identiche condizioni:								
15′	21°	0,81	0,2326	0,2326	1,0708	21,72	0,2442	—
30′	22°	1,62	0,4101	0,1775	1,0708	16,57	0,4306	0,0000
45′	21°	2,43	0,4995	0,0894	1,0708	8,35	0,5245	—
60′	»	3,24	0,5766	0,0771	1,0708	7,20	0,6054	—
75′	»	4,05	0,6652	0,0886	1,0708	8,28	0,6988	—
90′	»	4,86	0,6892	0,0240	1,0708	2,24	0,7237	0,3450
105′	23°	5,67	0,7442	0,0550	1,0708	5,13	0,7814	—
120′	»	6,48	0,7352	— 0,0090	1,0708	—	0,7740	0,5235
135′	»	7,29	0,7700	0,0348	1,0708	3,24	0,8085	—
150′	»	8,10	0,7610	— 0,0090	1,0708	—	0,7990	0,6735
165′	25°	8,91	0,7693	0,0083	1,0708	0,77	0,8078	—
180′	24°	9,72	0,7800	0,0207	1,0708	1,93	0,8190	0,8956
195′	23°	10,53	0,7910	0,0110	1,0708	1,02	0,8300	—
210′	24°	11,34	0,7840	— 0,0070	1,0708	—	0,8232	0,9679

Lo svolgimento di gas continua anche dopo i 210 minuti; gli elettrodi sono corrosi, ma splendenti.

Il gas che si svolge in tutte queste elettrolisi è in generale idrogeno; soltanto dopo un tempo abbastanza lungo comincia a svolgersi ossigeno: cloro non si sviluppa mai.

Furono raccolti e analizzati i gas sviluppati elettrolizzando una soluzione di NaCl al 16,5 %, usando una densità di corrente di 162 Amp. I gas vennero raccolti in soluzione satura di cloruro sodico; il cloro eventuale veniva assorbito con idrato sodico, l'ossigeno con fosforo: il gas rimanente veniva considerato come idrogeno.

TABELLA XIV.

NaCl 16.5 %

ND_{100} = 162 Amp. Superf. elettr. = 3 cm² Distanza = 1 cm. J eff. = 5.4 Amp. J med. = 4.86 Amp.

Tempo	Tempo per la racc. del gas	Vol. gassoso	Cloro	Ossigeno	Idrogeno	Gas svolto in 1 minuto
2′ 5′	3′	26 cc.	0	0	26 cc. = 100 %	8,7 cc.
20′ 23′	3′	17,6 cc.	0	0	17.6 cc. = 100 %	5,9 cc.
33′ 40′	7′	31,8 cc.	0	0,9 cc. = 2,83 %	30,9 cc. = 97,17 %	4,5 cc.
53′ 60′	7′	28,6 cc.	0	1,6 cc. = 5,59 %	27,0 cc. = 94,41 %	4,1 cc.
72′ 79′	7′	23,7 cc.	0	2,4 cc. = 10,12 %	21.3 cc. = 89,88 %	3,4 cc.
90′ 105′	15′	37,5 cc.	0	2.5 cc. = 6.66 %	35,0 cc. = 93,34 %	2,5 cc.

Dalle esperienze descritte apparisce dunque che la formazione di ipoclorito tanto per il cloruro potassico che per il sodico non comincia che ad una notevole densità di corrente (50 Amp. circa per

dm^2); ciò si comprende bene: se la densità di corrente sarà molto piccola, l'azione riducente dell'idrogeno nascente sull'ipoclorito sarà notevolissima, e nella soluzione non si osserverà nessun cambiamento; mentre una forte densità di corrente, la quale facilitando lo svolgimento gassoso diminuisce le probabilità, che gli ioni idrogeno messi in libertà si incontrino coll'ipoclorito prima di passare allo stato molecolare, sarà condizione favorevole per la formazione dell'ipoclorito stesso: ciò che si verifica anche colla corrente continua.

La quantità d'ipoclorito che si forma va aumentando coll'aumentare della densità di corrente in modo quasi parallelo per i due sali. Il rendimento di corrente va gradatamente diminuendo col tempo fino a diventare zero, e questo si comprende nei casi in cui gli elettrodi vanno ricoprendosi di nero, cioè quando vanno platinandosi: allora la superficie di essi va aumentando notevolmente, e fa quindi diminuire la densità di corrente. Ma come si spiega la diminuzione nel tenore di ipoclorito quando non si ha più svolgimento gassoso, e anche quando continua lo svolgimento di gas rimanendo splendenti gli elettrodi? Si potè osservare che la diminuzione nel tenore di ipoclorito non è dipendente dal passaggio della corrente: infatti il liquido di una elettrolisi, posto in un matraccio, chiuso e tenuto all'oscurità a temperatura ordinaria, andò col tempo perdendo ipoclorito come si può vedere dallo specchietto seguente:

TABELLA XV.

Tempo in ore	Cl attivo in 10 cc. di soluzione
0	gr. 0,0179
16	gr. 0,0056
30	gr. 0,0022
53	gr. 0,0002

Questa perdita è tanto maggiore quanto più grande è la densità di corrente adoperata; essa quasi certamente proviene da un'azione catalitica di decomposizione dell'ipoclorito in cloruro e ossigeno, per opera del platino finamente diviso che trovasi in sospensione, e che forse è analogo al platino colloidale, il quale ap-

punto, come il nero di platino, ha la proprietà di scomporre nel modo anzidetto gli ipocloriti [1].

Interessanti sono inoltre le variazioni di voltaggio agli elettrodi durante l'elettrolisi; in generale si osserva che il voltaggio va diminuendo fortemente (colle minori densità di corrente) fino a divenire quasi costante: e questa costanza coincide col completo annerimento degli elettrodi. Nei primi istanti la diminuzione del voltaggio dipende dall'innalzamento di temperatura, il quale fa aumentare la conducibilità della soluzione; ma la diminuzione che si osserva a temperatura costante dipende quasi esclusivamente dagli elettrodi, o per meglio dire dallo stato della loro superficie, cioè dalla platinatura che vengono a subire.

Ciò fu provato nel modo seguente: in un piccolo apparecchio formato da un tubo a T rovesciato furono fissati per mezzo di due turaccioli di gomma due elettrodi di platino circolari del diametro di 0,8 cm, cioè della superficie di cm^2 0,5, paralleli ed alla distanza di 1 cm. Prima si studiò il voltaggio all'istante della chiusura del circuito, riempiendo l'apparecchio con soluzione di cloruro sodico al 16,5 %, ed usando elettrodi nuovi lucidi perfettamente lavati e arroventati; poi tali elettrodi vennero platinati col solito processo di Lummer e Kurlbaum, invertendo la corrente ogni minuto per 15 minuti, indi vennero lavati e purificati dal cloro rimasto occluso, facendoli funzionare da catodi in acido solforico diluito, e infine dopo un ulteriore lavaggio furono portati a una temperatura di poco inferiore al rosso scuro. Facendoli di nuovo funzionare colla corrente alternata nelle condizioni suesposte si ottenero i seguenti risultati: un termometro immerso nella branca verticale del tubo dava la temperatura:

[1] G. Bredig e Müller von Berneck, Zeit. für phys. Ch., 31, pag. 266, 1899.

TABELLA XVI.

Temperatura	Volta		J eff.	ND_{100} media
	Elettrodi lucidi	Elettrodi platinati		
16°,5	3,20	—	0,6 Amp.	108 Amp.
19°	—	2,43	»	»
20°	—	2,39	»	»
21°	—	2,36	»	»
22°	—	2,32	»	»
23°	—	2,28	»	»
24°	—	2,26	»	»
25°	—	2,22	»	»
17°,5	4,55	—	0,9 Amp.	162 Amp.
18°,5	—	3,65	»	»
19°,5	—	3,55	»	»
20°	—	3,58	»	»
21°	—	3,47	»	»
22°	—	3,40	»	»
23°	—	3,37	»	»
24°	—	3,30	»	»
25°	—	3,25	»	»
18°	5,45	4,50	1,2 Amp.	216 Amp.
23°	—	4,05	»	»
25°	—	2,67	»	»

Ciò dimostra come lo stato della superficie degli elettrodi abia un'influenza molto grande, mentre è piccola quella della temeratura. L'influenza della superficie evidentemente è dovuta al ıtto che la polarizzazione dell'elettrodo quando esso è platinato iventa molto più piccola.

Ed ora consideriamo brevemente il fatto della distruzione e oluzione degli elettrodi.

L'attacco degli elettrodi di platino per effetto delle correnti alernate, e la conseguente soluzione del metallo nell'acido solforico iluito fu già oggetto di studio da parte del De la Rive [1], il uale rimase indeciso, se essa dipenda dal fatto che alla superficie ell'elettrodo si formi nella fase anodica un leggerissimo strato 'ossido, parte del quale viene sciolto dall'acido, e parte ridotto alla fase catodica, dando così il platino finamente diviso, che ri-

[1] Loco citato.

mane sulla superficie dell'elettrodo; oppure che la causa della corrosione stia in un effetto puramente meccanico della corrente alternata, in favore della quale ipotesi parlerebbe il fatto che gli elettrodi vengono corrosi anche se si usano correnti continue, quando sieno interrotte molto rapidamente. Il Ruer [1] invece è del parere che la causa sia puramente chimica: egli ammette che nella fase anodica l'elettrodo si ricopra di un sottilissimo strato di un perossido inattaccabile, il quale nella fase catodica viene ridotto in un ossido inferiore attaccabile dall'elettrolito, e quindi in platino metallico. Che dipenda da una reazione anodica la solubilità del platino nell'acido solforico lo ammettono anche Brochet e Petit [2]; non sembra però sia un'azione specifica della corrente alternata, ma che essa sia propria delle correnti di intensità variabile.

Il caso dei cloruri alcalini è un po' diverso; anzitutto il platino è attaccato, benchè in misura piccolissima, anche con corrente continua dal cloro all'anodo [3]; quindi l'azione della corrente alternata non sarebbe che più intensa; nella fase anodica il cloro porterebbe in soluzione il platino, che nella catodica verrebbe a riprecipitare sotto forma spugnosa sull'elettrodo, sul quale rimarrà attaccato se la densità di corrente è debole, e quindi debole lo sviluppo gassoso, e dal quale invece si staccherà se la densità di corrente sarà forte. Ma si potrebbe aggiungere all'azione anodica di soluzione e disgregazione, anche un'azione catodica di disgregazione: tanto Ruer [4], che Brochet e Petit [5], per la solubilità del platino nel cianuro di potassio con corrente alternata sono d'accordo nell'ammettere la formazione nella fase catodica di una lega di platino e metallo alcalino, lega che nella fase successiva viene a decomporsi [6]. Potrebbe darsi che anche nel caso dei cloruri alcalini al catodo prenda origine una tale lega; e allora l'azione

(1) Zeit. für phys. Ch. 44. 81 e segg. 1903 e Zeit. für Elektrochemie 9, 236 1903.

(2) Comptes Rendus. 140, 655, 1905.

(3) Haber, Zeit. für anorg. Ch. 16, 446.

(4) Ruer, Zeit. phys. Ch. 44, pag. 102.

(5) Zeit. für Elektroch. 10, pag. 914, 1904.

(6) Tali leghe poterono essere preparate da Haber e Sack. Zeit. für Elektrochemie VIII, 250, 1902.

corrosiva e solvente sarebbe di origine tanto anodica che catodica.

Fu esaminato anche il comportamento degli elettrodi di grafite Acheson, usando una soluzione di cloruro potassico al 20 %; non si osserva svolgimento gassoso nè odore di cloro nè traccie di ipoclorito se non si giunge ad una densità di corrente di circa 300 Amp. per dm^2, e allora ha luogo una leggera polverizzazione degli elettrodi. Per avere un abbondante sviluppo gassoso bisogna arrivare almeno a 1000 Amp. per dm^2 ed allora ha luogo una fortissima disgregazione degli elettrodi.

Concludendo:

Se si fa passare la corrente alternata (42 periodi al secondo) attraverso soluzioni acquose circa 3 volte normali di KCl e NaCl, usando elettrodi di platino e mantenendo la temperatura fra 15° e 30°, non si osserva sensibile decomposizione dell'elettrolito se non si arriva ad una densità di corrente di almeno 50 Amp. per dm^2.

Con densità di corrente maggiori si arriva ad ottenere una discreta quantità di ipoclorito.

Il gas che si svolge è costituito tutto da idrogeno; soltanto dopo parecchio tempo si comincia ad osservare lo sviluppo anche di ossigeno; il cloro non si svolge mai, tranne che in tracce nel primo istante.

In alcuni casi si osserva la formazione anche di clorato.

Gli elettrodi di platino subiscono una disgregazione e in parte si sciolgono nell'elettrolito: sul fondo della cella si deposita nel caso del KCl, nero di platino misto a K_2PtCl_6; nel caso del NaCl sólo nero di platino.

Gli elettrodi, se le densità di corrente non sono troppo forti, vanno platinandosi e, allorquando la platinatura è completa, non si svolgono più gas, nè aumenta il tenore in ipoclorito.

Anzi l'ipoclorito va diminuendo per azione catalitica del platino finamente diviso che si trova in sospensione, il quale lo trasforma in cloruro e ossigeno.

La differenza di potenziale agli elettrodi va diminuendo sen-

sibilmente col progredire dell'elettrolisi per effetto della platinatura, che diminuisce la polarizzazione.

Con elettrodi di grafite per avere formazione di una sensibile quantità di ipoclorito bisogna arrivare ad una densità di corrente superiore a 1000 Amp. per dm^2; ma ha luogo una fortissima disgregazione degli elettrodi.

Milano, Istituto di Elettrochimica del R. Politecnico, giugno 1905.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia F. Failli — Via della Consolazione, 64.

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del volume XXXV

A

ANGELI A. e ANGELICO F. Nuove reazioni del nitrossile (biossiammoniaca); *a*, 152.
ANGELICO F. e ANGELI A. v. Angeli.
ANGELONI L. e BALBIANO L. v. Balbiano.
ANGELUCCI O. Due nuovi apparecchi per laboratorio; *b*, 142.
— Contributo alla costituzione del gruppo "N_2O_2" dei pernitrosocomposti derivanti dalle ossime; *b*, 398.
ANTONY U. e MAGRI G. L'idrogeno solforato liquido come solvente; *a*, 206.

B

BALBIANO L. e ANGELONI L. Sul 1.3.dimetilcicloesano derivante dall'acido canforico; *a*, 144.
BARBONI I. e FUNARO A. v. Funaro.
BARGELLINI G. — Condensazione della flavindulina con composti metilenici; *b*, 589.
BELLUCCI I. Sull'acido platinico (esaossi-platinico); *a*, 163.
— Sui composti solfocianici del palladio; *a*, 343.
— A proposito di un recente lavoro di M. Blondel; *b*, 334
— e PARRAVANO N. Contributo allo studio dei composti stannici; *a*, 241.
— e PARRAVANO N. Sulla costituzione di alcuni piombati; *b*, 500.
— e PARRAVANO N. Sopra una nuova serie di sali isomorfi; *b*, 509.
— e VENDITORI D. Sui sali di Roussin; *b*, 518.
BERNARDINI L. e ULPIANI C. v. Ulpiani.
BERTÈ E. Sopra un nuovo metodo indiretto di valutazione delle aldeidi nell'essenza di limone; *b*, 437.
BERTOLO P. e RANFALDI G. Sopra due deidropinaconi dell'artemisina (artemisone ed isoartemisone); *b*, 235.
BETTI M. Forma semplicissima di gasometro a pressione costante, ma variabile a volontà; *b*, 587.
— e MUNDICI C. M. Sull'aldeide β-osimaftoica; *b*, 37.
BETTONI V. e LEVI M. G. v. Levi.
BORGO A. e MAZZARA C. v. Mazzara.
BRUNI G. Breve risposta ad alcune osservazioni del sig. Lévites; *a*, 302.
— Studii sulla racemia; *b*, 122.
— e FINZI F. Studii sulla racemia; *b*, 111.
— e MANUELLI A. — Sull'esistenza di ioni e di molecole idrate in soluzione; *a*, 448.
— e TORNANI E. Sui picrati e su altri prodotti d'addizione di composti non saturi; *b*, 304.
BUCCI G. e GIOLITTI F. v. Giolitti.

C

CANTONI C. e PELLIZZARI G v. Pellizzari.
CARRARA G. e D'AGOSTINI L. Sulle forze elettromotrici fra alcuni metalli e soluzioni dei loro sali

in acqua e in alcool metilico; *a*, 132.
CASARDI E. e ERRERA G. v. Errera.
CHILESOTTI A. e ROZZI A. Sulla determinazione elettrolitica del molibdeno; *a*, 228.
CIAMICIAN G. Intorno alle moderne teorie dei doppi legami ed alla formola di costituzione del pirrolo; *b*, 384.
COFFETTI G. e FOERSTER F. v. Foerster.
COLOMBANO A. e ODDO G. v. Oddo.
COLONNA E. Di alcuni acetati e formiati metallici; *b*, 224.
COMANDUCCI E. e LOBELLO R. Azione dell'etere isosuccinico sopra anilina, p.toluidina e p.ammidofenoli; *b*, 309.
COPPADORO A. Elettrolisi con correnti alternate — I. Elettrolisi dei cloruri alcalini; *b*, 604.
CUSMANO G. e ODDO G. v. Oddo.

D

D'AGOSTINI L. e CARRARA G. v. Carrara.

E

ERRERA G. e CASARDI E. Derivati dell'indandione; *a*, 1.
— e LA SPADA G. Nuovo metodo di sintesi dei derivati del fluorenene del difenile; *b*, 539.
— e MALTESE R. Sull'ossidazione del 4.6.nitroamino-1.3.metaxilene; *b*, 370.

F

FINZI F. e BRUNI G. v. Bruni.
FOERSTER F. e COFFETTI G. Intorno all'elettrolisi di soluzioni di solfato di rame; *b*, 278.
FORTINI V. Su alcune nuove relazioni di analogia fra tallio e alluminio; *b*, 450.
FUNARO A. e BARBONI I. Sulla lecitina del vino; *a*, 486.

G

GALEATI D. e PADOA M. v. Padoa.
GALLO G. Equivalente elettrochimico del tellurio; *b*, 245.
GASPARINI O. Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche; *a*, 501.
GIOLITTI F. Su alcune proprietà dell'uranato ammonico; *b*, 145.
— Sulle condizioni di stabilità di alcune sospensioni; *b*, 181.
— e BUCCI G. Sui fenomeni di equilibrio fra gli idrati del solfato uranoso — I. Su alcune proprietà del solfato uranoso; *b*, 151.
— e BUCCI G. Sui fenomeni di equilibrio fra gli idrati del solfato uranoso — II. L'ottoidrato e il tetraidrato del solfato uranoso; *b*, 162.
— e VECCHIARELLI V. Osservazioni sul carbonato doppio di uranile e d'ammonio; *b*, 170.

L

LA SPADA G. e ERRERA G. v. Errera.
LEVI-BIANCHINI L. Sul punto critico di soluzioni saline diluite; *a*, 160.
LEVI M. G. Sopra la passività del nickel; *a*, 391.
— e BETTONI V. La funzione del catalizzatore nel processo Deacon per la preparazione del cloro; *a*, 320.
— e VOGHERA M. Alcune elettrolisi in acetone e in piridina; *a*, 277.
LEVITES S. Osservazioni intorno ad una nota di Bruni e Savarè; *a*, 226.
LOBELLO R. e COMANDUCCI E. v. Comanducci.

M

MAGRI G. e ANTONY U. v. Antony.
MALTESE R. e ERRERA G. v. Errera.
MAMELI E. Sull'etere etilpiperonilico; *b*, 32.
MANUELLI A. e BRUNI G. v. Bruni.
MANUELLI C. e MASELLI C. Condensazione delle o.diammine con l'acido ftalonico; *b*, 572.
MARCHESE C. e ROMEO G. v. Romeo.
MARINO L. Sul sesquisolfato di iridio e i suoi allumi; *a*, 306.
— Sul comportamento elettromotore del molibdeno e su alcune analogie con quello del cromo; *b*, 193.
— Sulle condizioni di esistenza dei sali doppi $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 +$

$+8H_2O$ e $Al_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4+$ $+8H_2O$ — Loro correlazione coi corrispondenti solfati delle terre rare; *b*, 341.
MARINO L. e SERICANO G. Studio chimico-fisico sulla natura chimica degli enzimi e della loro attività; *b*, 407.
MASELLI C. Sulla determinazione di alcune idrazidi; *a*, 267.
— Condensazione della fenacilanilina con alcuni cloro-eteri; *b*, 86.
— e MANUELLI C. v. Manuelli.
MAZZARA C. e BORGO A. Nuove ricerche intorno al dicloropirrolo ed al diclorodibromopirrolo; *a*, 477.
— e BORGO A. Nuove ricerche sul monocloro e sul monocloro-tribromopirrolo; *b*, 19.
— e BORGO A. L'azione del cloruro di solforile sul α-metilindol (metilchetol); *b*, 100.
— e BORGO A. Intorno all'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico; *b*, 104.
— e BORGO A. — Azione del cloruro di solforile sull'indol; *b*, 320.
— e BORGO A. Azione del bromo sul cloroindol e del cloruro di solforile sullo scatol; *b*, 326.
— e BORGO A. Azione del cloruro di solforile sull'indol. Monocloro e dicloroindol; *b*, 563.
MAZZUCCHELLI A. Determinazione del potenziale elettrolitico dei sali cromosi (sull'equilibrio elettrochimico tra varie forme di ossidazione, II); *a*, 417.
MUNDICI C. M. e BETTI M. v. Betti.
MURANO F. Sulla determinazione quantitativa della lecitina nei vinaccioli e nei vini; *a*, 314.

O

ODDO B. Azione del cloruro di solforile sulle combinazioni organomagnesiache miste; *b*, 136.
ODDO G. Sul dicanfochinone e l'isodicanfochinone; *a*, 12.
— e COLOMBANO A. Sulla solanina estratta dal Solanum sodomaeum di Linneo; *a*, 27.
— e CUSMANO G. Clorurazione dell'alcool propilico normale; *a*, 46.
— e PUXEDDU E. Sui 5 azoeugenoli e la loro costituzione; *a*, 55.
ODDO G. e PUXEDDU E. Sul 5.aminoeugenolo; *a*, 74.
— e PUXEDDU E. A proposito della comunicazione di G. Plancher « Sulla fenilidrazina come agente riduttore »; *b*, 233.
— e PUXEDDU E. Riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli per mezzo della fenilidrazina; *b*, 598.
ONORATO P. e PALAZZO F. C. v. Palazzo.

P

PADOA M. Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora; *a*, 191, 202.
— e GALEATI D. Sulle diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee; *a*, 181.
PAJETTA R. Osservazioni sul numero di jodio degli olii; *b*, 53.
PALAZZO F. C. Sopra l'azione del bromo sull'etere dimetilpirondicarbonico; *b*, 465.
— e ONORATO P. Sul dimetil-diacetil-pirone e sulla costituzione dei composti γ-pironici sintetici; *b*, 476.
PANNAIN E. Elettrolisi delle imidi; *b*, 94.
PAPPADÀ N. Sulla coagulazione dell'acido silicico colloidale; *a*, 78.
PARRAVANO N. e BELLUCCI I. v. Bellucci.
PELLINI G. La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi; *a*, 514.
— e VAGGARI M. Azioni chimiche del radio; *b*, 57.
PELLIZZARI G. e CANTONI C. Azione del bromuro di cianogeno sull'idrazina; *a*, 291.
— e SOLDI A. Derivati alifatici del triazolo 1.2.4; *a*, 373.
PEROTTI R. Dosaggio della cianamide ed applicazioni; *b*, 228.
PICCINI A. Osservazioni ad una Memoria del Prof. Werner; *b*, 417.
PINERUA ALVAREZ E. Sopra un nuovo composto iodurato di osmio atto a ricercare e valutare quantità minime di osmio; *b*, 421.
— Osservazioni sulla difenilammina come reattivo dei nitriti, nitrati, clorati e sull'utilità del suo impiego quando essa è mescolata alla resorcina ed al naftol β; *b*, 427.

PINERUA ALVAREZ E. Sopra un nuovo reattivo dell'aconitina; *b*, 429.
— Sopra una reazione dei composti del rodio utilizzabile nell'analisi chimica; *b*, 431.
— Nuovo reattivo generale cromatico dei polifenoli, dei loro isomeri e dei composti organici a funzioni multiple oltre quella fenolica; *b*, 432.
— Sopra una reazione colorata dell'acido piruvico con i naftoli α e β in soluzione solforica; *b*, 435.
— Su un nuovo reattivo del potassio; *b*, 463.
PIUTTI A. e STOPPANI E. Sulla presenza del bismuto nelle piriti di Agordo; *b*, 29.
PLANCHER G. Sulla fenilidrazina come agente riduttore in chimica organica. — Replica ai sigg. G. Oddo ed E. Puxeddu; *b*, 460.
— e TORNANI E. Sopra alcune condensazioni pirroliche; *a*, 461.
PONZIO G. Su alcuni nuovi acidi della serie oleica: Acido 2,3-ipogeico; *b*, 132.
— Note di laboratorio; *b*, 394.
— Su alcuni nuovi acidi della serie oleica — Nota III: derivati dell'acido 2,3-oleico; *b*, 569.
PUXEDDU E. e ODDO G. v. Oddo.

Q

QUARTAROLI A. Sulla dissociazione graduale dell' acido mellitico; *a*, 470.
— Equilibrio chimico di alcune basi messe simultaneamente in contatto con acido fosforico; *b*, 290.

R

RANFALDI G. e BERTOLO P. v. Bertolo.
RIMINI E. Sulla miristicina; *a*, 406.
RODANO G. A. e ULPIANI C. v. Ulpiani.
ROMEO G. Su alcuni eteri nitrobenzilici; *a*, 111.
— Sulla formola greggia e sulle proprietà della solanina; *b*, 579.
— e MARCHESE C. Prodotti di riduzione del di-p.nitrobenzil-malonitrile; *a*, 121.
RONCAGLIOLO C. Derivati idrazinici dell'o-amidobenzaldeide; *a*, 510.
— Gli allumi selenici di ferro; *b*, 553.
ROSSI E. Di un nuovo metodo per la preparazione degli ossidi d'azoto e conseguentemente dell'acido nitrico dall'aria compressa per via elettrica; *a*, 89.
ROZZI A e CHILESOTTI A. v. Chilesotti.

S

SACHS I. Sull'azione dei composti organomagnesiaci misti su ammine terziarie; *a*, 87.
SALVADORI R. Reazione dell'ammoniaca col carburo di calcio commerciale; *a*, 286.
— Esperienze di lezione; *b*, 27.
SCHIFF U. Fosfato cromico cristallizzato; *a*, 368.
— Sulla formazione della protocatecanilide; *a*, 388.
SERICANO G. e MARINO L. v. Marino.
SOLDI A. e PELLIZZARI G. v. Pellizzari.
STOPPANI E. e PIUTTI A. v. Piutti.

T

TORNANI E. e BRUNI G. v. Bruni.
— e PLANCHER G. v. Plancher.

U

ULPIANI C. Per la sintesi dei nitro-eteri; *a*, 273.
— sulla costituzione degli acidi fulminurici; *b*, 7.
— e BERNARDINI L. Azione dell'acido nitrico sull'etere acetondicarbonico; *b*, 1.
— e RODANO G. A. Elettrosintesi nel gruppo dei ciano-derivati; *b*, 365.

V

VACCARI M e PELLINI G. v. Pellini.
VECCHIARELLI V. e GIOLITTI F. v. Giolitti.
VENDITORI D. e BELLUCCI I. v. Bellucci.
VOGHERA M. e LEVI M. G. v. Levi.

Z

ZECCHINI F. Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. Studio degli elettroliti in soluzione; *b*, 65.
ZOPPELLARI I. Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. Studio dei non elettroliti in soluzione; *a*, 355.

INDICE DELLE MATERIE

I volumi I e II vengono indicati colle lettere *a* e *b*

A

Acetati metallici. *b*, 224.
Acetilacetone. Condensazione con flavindulina. *b*, 596.
Acetonilacetone. *a*, 468.
Acetone. Elettrolisi di soluzioni in acetone. *a*, 277.
Acidi chinossalinici *b*, 572.
— *fulminurici*. Sulla loro costituzione. *b*, 7.
— *nuovi della serie oleica*. *b*, 569.
— *platinici*. *b*, 334.
Acido bicloro α-carbopirrolico. Etere metilico. *b*, 108.
— *brassidinico*. *b*, 397,
— *bromostearico β*. *b*, 570.
— *canforico*. v. dimetilcicloesano 1-3.
— *α.carbopirrolico*. *b*, 104.
— *diossistearico* 2-3. *b*, 571.
— *erucico*. Azione dell'acido bromidrico *b*, 396.
— *p.etossifenilsuccinammico*. *b*, 318.
— *fenilisosuccinammico*. *b*, 313; etere etilico. *b*, 312.
— *fosforico*. Equilibrio chimico di alcune basi messe simultaneamente in contatto di acido fosforico. *b*, 290.
— *ftalonico*. Condensazione con o.diammine. *b*, 572.
— *fulminurico*. *b*, 16.
— *iodopalmitico*. *b*, 132.
— *2-3 ipogeico*. *b*, 132.
— *β.isofulminurico*. *b*, 17.
— *malonico*. Condensazione con l'aldeide β.ossinaftoica. *b*, 45.
— *mellitico*. Dissociazione graduale. *a*, 470.
Acido p.metossifenilisosuccinammico. *b*, 316.
— *monobromobeenico*. *b*, 397.
— *monocloro α-carbopirrolico*, etere metilico. *b*, 109.
— *monocloro γ-carbopirrolico*. *b*, 110.
— *1.2-naftocumarincarbonico*. *b*, 45.
— *nitrico*. Di un nuovo metodo per la preparazione dall'aria compressa per via elettrica. *a*, 89.
— *nitroamino 4-6 metatoluico 1.3*. *b*, 370.
— *nitroamino 4.6 isoftalico 1:3*. *b*, 370.
— *oleico 2.3*-derivati. *b*, 569.
— *ossi (3) difenilcarbonico (6)*. *b*, 549.
— *ossi(3) fluorenoncarbonico(2)*. *b*, 542.
— *ossistearico β*. *b*, 570.
— *piruvico*. Reazione colorata con i naftoli α e β. *b*, 435.
— *platinico (esa-ossi-platinico)*. *a*, 163.
— *silico colloidale*. Sulla sua coagulazione. *a*, 78.
— *p.tolilisosuccinammico*. *b*, 314, etere etilico. *b*, 313.
— *tricloro α.carbopirrolico*. Etere metilico. *b*, 105.
Acildinitro idrocarburi. Azione della fenilidrazina. *b*, 395.
Aconitina. Nuovo reattivo. *b*, 429.
Alcool propilico normale. Sua clorurazione. *a*, 46.
Aldeide β.ossinaftoica. *b*, 37.
Aldeidi. Valutazione nell'essenza di limone. *b*, 437.
Allil 1 triazolo 1.2.4. *a*, 380.
Allumi selenici di ferro. *b*, 553.
Alluminio. Condizioni di esistenza di $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 8H_2O$ — $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 . 8H_2O$. *b*, 341.

Relazione di analogia col tallio. *b*, 451.
Ammide. Di p.etossifenilisosuccindiammide. *b*, 317.
— *Difenilisosuccinica*. *b*, 311.
— *Di p.metossifenilisosuccindiammide*. *b*, 315.
— *di p.ossifenilisosuccindiammide*. *b*, 314.
— *p. tolilisosuccinica*. *b*, 318.
Amido benzaldeide o. derivati idrazinici *a*, 510.
Amido naftol sulfonato sodico. *b*, 463.
Amminofenoli. *b*, 598.
Amminoeugenolo (5). *a*, 74.
Ammine terziarie. Azione dei composti organomagnesiaci misti. *a*, 87.
Amminofenoli p. *b*, 309,
Ammoniaca. Sua reazione col carburo di calcio commerciale. *a*, 236.
Ammonio. Allume di iridio e di ammonio. *a*, 312.
Anilina. *b*, 309.
Anisidina *b*, 315.
Apparecchio automatico per il lavaggio dei precipitati *b*, 142.
Aria. Preparazione degli ossidi di azoto e dell'acido nitrico dall'aria compressa per via elettrica. *a*, 89.
Artemisina. Sopra due deidropinaconi. *b*, 234.
Artemisone. *b*, 235.
Azioni chimiche del radio. *b*, 57.
Azoeugenoli. Sui 5-azoeugenoli e la loro costituzione. *a*, 55.
Azoto. Di un nuovo metodo di preparazione degli ossidi di azoto dall'aria compressa per via elettrica. *a*, 89.

B

Benzilacetone, isonitroso derivato. *b*, 394.
Benzile cianuro. Condensazione con flavindulina. *b*, 596.
Benzolazocarvacrolo. *b*, 603.
Benzolazo p.cresolo. *b*, 602.
Benzolazoeugenolo. *b*, 561.
Benzolazofenolo. *b*, 603.
Bicloroindol. *b*, 563.
Biossiammoniaca, v. nitrossile.
Biossido di sodio. *b*, 432.
Bismuto. Sua presenza nelle piriti di Agordo. *b*, 29.
Bismuto formiato ed acetato. *b*, 226.
Bromuro di cianogeno. Azione sull'idrazina. *a*, 291.
Bromocanfora. *a*, 191. 202
Bromocanfora Azione del sodio. *a*, 12.

C

Calcio carburo. v. carburo di calcio.
Carbonato doppio di uranile e di ammonio. *b*, 170.
Carburo di calcio commerciale. Reazione con l'ammoniaca. *a*, 236.
Catalizzatore Sua funzione nel processo Deacon. *a*, 320.
Cesio. Allume di iridio e cesio. *a*, 307 — allume selenico di ferro e cesio. *b*, 559.
Chinone. *b*, 308.
Cianamide. Dosaggio della cianamide ed applicazioni. *b*, 228
Cianoderivati. Elettrosintesi nel gruppo dei cianoderivati. *b*, 365.
Cianogeno v. bromuro di cianogeno.
Cloro. La funzione del catalizzatore nel processo Deacon per la preparazione del cloro. *a*, 320.
Clorobromoindol 2.3. *b*, 327.
Clorocanfora, *a*, 191. *a*, 202.
Cloroindol. Azione del bromo. *b*, 326.
Clorometilindol-2.3. *b*, 330.
Cloruri alcalini. Elettrolisi con correnti alternate. *b*, 604.
Cloruro di picrile. *b*, 305.
Cloruro di solforile. v. solforile.
Colloidi. *a*, 226. *b*, 181 — coagulazione. *a*, 302.
Combinazioni organo-magnesiache miste. Azione del cloruro di solforile. *b*, 136.
Composti non saturi. Sui loro picrati ed altri prodotti di addizione. *b*, 304.
Composti organo-magnesiaci misti. Azione su ammine terziare. *a*, 87.
Composti pironici]. v. Pirone.
omposti stannici. v. stagno.
ondensazioni pirroliche. *a*, 461.
Cromo. Fosfato cromico cristallizzato. *a*, 368 — Comportamento elettromotore. *b*, 193. — Potenziale elettrolitico dei sali cromosi. *a*, 417.

D

Deidropinaconi dell'artemisina. *b*, 235.
Desossibenzoino. Condensazione con flavindulina. *b*, 591.
Di (p.acetilaminobenzil) malonitrile. *a*, 125.
Di (p.aminobibromobenzil) malonitrile. *a*, 126.
Di (p aminoclorobenzil) malonitrile. *a*, 127.
Di (p.diacetilaminobibromobenzil) malonitrile. *a*, 128.
Diammide. v ammide.
Diammido guanidina. *a*, 291.
Diammine o. Condensazione con acido ftalonico *b*, 572.
Dicanfochinone ed isodicanfochinone. *a*, 12.
Diclorodibromopirrolo. *a*, 477.
Dicloropirrolo. *a*, 477.
Difenilamina. Come reattivo dei nitriti, nitrati, clorati, mescolata con resorcina e β-naftol. *b*, 427.
Difenile. Nuovo metodo di sintesi dei derivati. *b*, 539.
Difenilmetano. *b*, 130.
Diformilmetilidrazide. Azione sulla formamide. *a*, 385.
Diimoesaidrotetrazina. *a*, 292.
Diisobutilchetone. *b*, 394.
Dimetilcicloesano 1.3. Su quello derivante dall'acido canforico. *a*, 145.
Dimetildiacetilpirone. v. pirone.
Dimetilpirrolo [illegible]; *a.β'.*[illegible]*a*. 464.
Di (p.nitrobenzil) malonitrile. Sui prodotti di riduzione. *a*, 121.
Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. *a*, 355, 655.
Dissociazione graduale dell'acido mellitico. *a*, 470.
Distruzione delle sostanze organiche nelle ricerche tossicologiche. *a*, 501.

E

Elementi chimici. *b*, 417.
Elettrochimica. Alcune elettrolisi in acetone e piridina. *a*, 277.
— Elettrolisi con correnti alternate. *b*, 604.
Elettrochimica. Elettrolisi delle imidi. *b*, 94.
— Elettrolisi di soluzioni di solfato di rame. *b*, 278.
— Elettrosintesi nel gruppo dei cianoderivati. *b*, 365.
— Determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi. *a*, 514.
— Determinazione del potenziale elettrolitico dei sali cromosi. *a*, 417.
— Equivalente elettrochimico del tellurio. *b*, 345.
— Sopra la passività del nickel. *a*, 393.
Elettrolisi. v. elettrochimica.
Elettrolisi con correnti alternate. Elettrolisi dei cloruri alcalini. *a*, 604.
Emulsina. *b*, 412.
Enzimi Studio fisico-chimico della natura chimica degli enzimi e della loro attività. *b*, 407.
Equilibrio chimico di alcune basi messe simultaneamente in contatto con acido fosforico. *b*, 290.
Equilibrio elettrochimico Tra varie forme di ossidazione. *a*, 417.
Esperienze di lezioni. *b*, 27.
Essenza di limone Valutazione sulle aldeidi. *b*, 437.
Etere acetacetico. Condensazione con flavindulina. *b*, 592.
— *acetondicarbonico*. Azione dell'acido nitrico. *b*, 1.
— *p.amminobenzilmetilico*. *a*, 113.
— *cianoacetico* Condensazione con flavindulina *b*, 594.
— *cianomalonico*. *b*, 365.
— *diacetilracemico*. *b*, 116.
— *diacetiltartrico*. *b*, 116.
— *dimetilpirondicarbonico*. Azione del bromo. *b*, 465.
— *etilpiperonilico*. *b*, 32.
— *etossimetilenacetacetico*. *b*, 539. Condensazione con l'indandione. *a*, 1.
— *isosuccinico*. Azione sopra anilina, p.toluidina, p.ammidofenoli. *b*, 309.
— *malonico*. Condensazione con flavindulina. *b*, 593.
— *p.nitrobenzilmetilmalonico*. *a*, 118.
— *ossimidoacetico*. *b*, 6.
— *tartrico*. *b*, 130.
Eteri. v. nitroeteri.
— *nitrobenzilici*. *a*, 111.
Etilendiammina Condensazione con acido ftalonico. *b*, 572.
Etil.1.triazolo 1.2.4. *a*, 378.
Eugeno i. v. azoeugenoli, amminoeugenolo.

F

Fenacilanilina. Condensazione con alcuni cloro eteri. *b*, 87.
Fenetidina p.. *b*, 317.
Fenilfenacilossametano. *b*, 92.
Fenilfenaciluretano. *b*, 90.
Fenilidrazina. Come agente riduttore in chimica organica. *b*, 460, — riducente degli ossiazocomposti. *b*, 598. — a proposito della comunicazione di G. Plancher sulla fenilidrazina come agente riduttore. *b*, 253.
Fenoli. Reattivo generale cromatico dei polifenoli cloro isomeri. *b*, 432.
Ferro. Allumi selenici. *b*, 553 — nitrosolfuri. *b*, 518.
Fisico chimica. Comportamento elettromotore del molibdeno, alcune analogie con quello del cromo. *b*, 193.
— Condizioni di stabilità di alcune sospensioni. *b*, 181.
— Condizioni di esistenza dei sali doppi $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 8H_2O$; $Al_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$. Loro correlazione coi corrispondenti solfati delle terre rare. *b*, 341.
— Diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee. *a*, 181.
— Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. *a*, 355. *b*, 65.
— Dissociazione graduale dell'acido mellitico. *a*, 470.
— Equilibrio chimico di alcune basi messe simultaneamente in contatto di acido fosforico. *b*, 290.
— Equilibrio fra clorocanfora e bromocanfora. *a*, 191. *a*, 202.
— Sull'esistenza di ioni e di molecole idrate in soluzione. *a*, 448.
— Fenomeni di equilibrio fra gli idrati del solfato uranoso. *b*, 151, 162.
— Sulle forze elettromotrici fra alcuni metalli e soluzioni dei loro sali in acqua ed alcool metilico. *a*, 132.
— Idrogeno solforato liquido come solvete. *a*, 206.
— Sul punto critico di soluzioni saline diluite. *a*, 160.
— Studii sulla racemia. *b*, 111, 122.
Flavindulina. Condensazione con composti metilenici. *b*, 589.
Fluorene. Nuovo metodo di sintesi di derivati del fluorene e del difenile. *b*, 539.
Formamide. *a*, 385.
Formiati metallici. *b*, 224.
Forze elettromotrici. Su quelle tra alcuni metalli e soluzioni dei loro sali in acqua ed alcool metilico. *a*, 132.
Ftalimide. Elettrolisi. *b*, 98.
Funzione fenolica. *b*, 432.

G

Gasometro. Forma semplicissima di gasometro a pressione costante ma variabile a volontà. *b*, 537.
Gruppo N_2O_2. Contributo alla costituzione del gruppo N_2O_2 dei pernitroso composti derivanti dalle ossime. *b*, 398.
Guanazina. *a*, 292.

I

Iconogeno. *b*, 463.
Idracidi. Determinazione di alcune. *a*, 267.
Idrazina. Azione del bromuro di cianogeno. *a*, 291.
Idrogeno solforato liquido come solvente. *a*, 206.
Imidi. Elettrolisi. *b*, 94.
Indandione. *b*, 539, derivati. *a*, 1.
Indene. *b*, 305.
Indol. Azione del cloruro di solforile. *b*, 320, 563.
Ioni. Sull'esistenza di ioni e molecole idrate in soluzione. *a*, 448.
Iridio. Sul sesquisolfato di iridio e i suoi allumi. *a*, 308.
Isoapiolo. *b*, 306.
Isoartemisone. *b*, 235.
Isodicanfochinone. *a*, 12.
Isomiristicina. *b*, 307.
Isomorfismo. v. sali isomorfi.
Isovalerilfenilidrazina. *b*, 395.

L

Lecitina. Determinazione quantitativa nei vinaccioli e nei vini. *a*, 314.
Lecitina del vino. *a*, 487.
Legami doppii. v. teorie.

M

Magnesio. v. composti organo magnesiaci. *a*, 87.
Malonitrile. Derivati. *a*, 122.
Maltase. *b*, 413.
Metilcloro bromoindol 1.2.3. *b*, 329.
Metil(α)cloroindol. *b*, 102.
Metilindol( ). Azione del cloruro di solforile. *b*, 100.
Metilmonoclorotribromopirrolo. *b*, 23.
Metil triazolo 1:2.4. *a*, 375.
Miristicina. *a*, 406.
Molecole idrate. Esistenza in soluzione. *a*, 448.
Molibdeno. Determinazione elettrolitica. *a*, 228, comportamento elettromotore. *b*, 193.
Monocloroindol. *b*, 563.
Monocloropirrolo. Ricerche sul monocloro, e monoclorotribromopirrolo. *b*, 19.
Monoclorotribromopirrolo. Nuove ricerche *b*. 17.

N

Naftolo α e β. Reazione colorata con acido piruvico. *b*, 435.
Naftol-. *b*, 427.
Nichel. Sopra la sua passività. *a*, 391.
Nitrile malonico. Condensazione con flavindulina. *b*, 595.
Nitroamino 4-6 metaxilene 1-3.ossidazione. *b*, 470.
Nitroamine. *b*, 398.
Nitrobenzile p-cloruro. *a*, 111.
Nitroeteri. Per la loro sintesi. *a*, 273.
Nitroso ossime *b*, 398.
Nitrosolfuro di ferro. *b*, 519.
Nitrossile. Nuove reazioni. *a*, 152.
Numero di iodio degli olii. *b*, 53.
Nuovi acidi della serie oleica. *b*, 132.

O

Olii. Osservazione sul numero di iodio. *b*, 53.
Osmio. Nuovo composto iodurato atto a valutare quantità minime di osmio. *b*, 421.
Osservazioni di S. Lévites intorno alla nota di Bruni e Savarè. *a*, 226.
Osservazioni di A. Piccini ad una memoria del prof. Werner. *b*, 417.
Ossiazocomposti. Riduzione in aminofenoli per mezzo della fenilidrazina. *b*, 598.
Ossime. Pernitroso composti. *b*, 398.
Ossidifenile m. *b*, 552.
Ossi(3)fluorenone. *b*, 546.

P

Palladio. Composti solfocianici. *a*, 343.
Passività del nichel. *a*, 393,
Pernitroso canfora. *b*, 404.
Pernitroso composti delle ossime. *b*, 398.
Picrati ed altri prodotti di addizione di composti non saturi. *b*, 304.
Piombati. Costituzione. *b*, 500.
Piombo. v. piombati.
Piridina. Elettrolisi di soluzioni in piridina. *a*, 277.
Piriti di Agordo, Presenza del bismuto. *b*, 29.
Pirone. Sul dimetildiacetilderivato, e sulla costituzione dei composti γ-pironici sintetici. *b*, 476.
Pirrolo Intorno alle moderne teorie dei doppi legami ed alla formula di costituzione del pirrolo. *b*, 384.
Platino. v. acidi platinici.
Polifenoli. v. fenoli.
Potassio. Allume di iridio e potassio. *a* 311; nuovo reattivo del potassio. *b*, 463.
— *cloruro*. Elettrolisi con correnti alternate. *b*, 608.

Potere rifrangente. Dissociazione elettrolitica in relazione al potere rifrangente. *a*, 355; *b*, 65.
Protocatecanilide. Sua formazione. *a*, 388.
Punto critico di soluzioni saline diluite. *a*, 160.

R

Racemato monoammonico. *b*, 120.
Racemia. Studi. *b*, 111, 122.
Radio. Sue azioni chimiche. *b*, 57.
Rame. Elettrolisi di soluzione di solfato di rame. *b*, 278.
Resorcina [illegible], 427.
Ricerche tossicologiche. Distruzione della sostanza organica. *a*, 501.
Risposta di G. Bruni ad alcune osservazioni del sig S. Lévites *a*, 302.
Rodio. Reazione utilizzabile in analisi. *b*, 431.
Rubidio Allume di iridio e rubidio. *a*, 310; allume selenico di ferro e rubidio. *b*, 554.

S

Sali doppi. Condizioni di esistenza di $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 8H_2O$; $Al_2(SO_4)_3 (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$. *b*, 341.
Sali isomorfi. Una nuova serie. [illegible], 509.
Sali di Roussin. *b*, 518.
Scatol. Azione del cloruro di solforile. *b*, 326.
Selenio. Allumi selenici di ferro. *b*, 553.
Serie oleica. Alcuni nuovi acidi. *b*, 132, 569.
Sifone alimentatore a livello costante. *b*, 142.
Sodio. Biossido. *b*, 432.
— *cloruro*. Elettrolisi con correnti alternate. *b*, 614.
Solanidina. *a*, 41.
Solanina. Sulla solanina estratta dal solanum sodomaeum Linn. *a*, 27; formula greggia e proprietà della solanina. *b*, 572, 579.
Solfati doppi delle terre rare. *b*, 341.
Solfato di alluminio e di ammonio, e d'alluminio e potassio. v. alluminio *b*, 341.
— *di rame*, v. rame.
— *uranoso*. Fenomeni di equilibrio tra gli idrati *b*, 151; ottoidrato e tetroidrato. *b*, 162.
Solfocianuri di palladio. *a*, 345.
Solforile cloruro. Azione sullo scatol. *b*, 326; Azione sull' indol. *b*, 320, 563; Azioni sulle combinazioni organo magnesiache miste. *b*, 136; Azione sul α-metilindol. *b*, 100; Azione sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico. *b*, 104.
Sostanze organiche. Sopra un nuovo metodo di distruzione nelle analisi tossicologiche. *a*, 501.
Stagno. Contributo allo studio dei composti stannici. *a*, 241; Acetato e formiato. *b*, 124.
Stannati. *a*, 250.
Stannici composti. *a*, 241.
Succinimide. *b*, 99.

T

Tallio. Allume di iridio e tallio. *a*, 313; relazioni di analogia con alluminio. *b*, 450.
Tartrato monoammonico. *b*, 120.
Tellurio. Equivalente elettrochimico. *b*, 245; determinazione per elettrolisi. *a*, 514, 267.
Teorie. Intorno a quelle moderne dei doppi legami ed alla formula di costituzione del pirrolo. *b*, 384.
Terre rare. Solfati. *b*, 341.
Trinitrobenzolo. *b*, 205.
Trinitro 2-4-6 metil 7-acridone. *b*, 381.
Tolano. *b*, 307.
Toluidina p.. [illegible], 309; nitroderivato. *b*, 579.
Toluilendiammina 1-3-4. Condensazione con acido ftalonico. *b*, 576.
Triazolo 1.2.4. Derivati alifatici. *a*, 373.

U

Uranato ammonico. Su alcune proprietà. *b*, 145.
Uranile. v. uranio.

Uranio. v. uranato ammonico.
— Carbonato doppio di uranile e di ammonio. *b*, 170.

V

Valerone. *b*, 394.
Velocità di cristallizzazione. v. Fisico-chimica.
Vinaccioli. v. Lecitina.
Vini. v. Lecitina.
Vino. Lecitina del vino, *a*, 487.

X

Xilene m.1.3-nitroamino, 4.6. *b*, 370.

RENDICONTI

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 1. **Anno III** **1905.**

Seduta dell'8 Gennaio 1905.

Presiede il Presidente Prof. Cannizzaro.

È proposto a nuovo socio dai Dott. Rimini e Manuelli il Dott. Antonio Manuelli del Laboratorio Chimico della R. Università di Bologna.

Si fanno le seguenti comunicazioni scientifiche:

A. Piutti ed **E. Stoppani:** *Sulla presenza del bismuto nelle piriti di Agordo.*

Gli Autori dopo numerose analisi concludono, che nelle piriti cuprifere di Agordo il bismuto, che nella pirite originale è contenuto solamente in piccole quantità, si concentra nei residui dell'arrostimento e viene poi disciolto dall'acido solforico insieme agli altri metalli coi quali precipita nel trattamento colla latta o col ferro.

Nella successiva forte ossidazione del cemento di rame così ottenuto (che serve alla preparazione del solfato per usi agricoli) il bismuto si trasforma probabilmente in un composto basico insolubile nell'acido solforico diluito e caldo e raggiunge poscia nella lega ottenuta colla riduzione mediante il carbone, una percentuale abbastanza notevole (7,03 %), tale da aumentarne direttamente il valore di questa. Tale lega può essere direttamente (e lo è di fatto in qualche fabbrica tedesca) adoperata onde ottenere per fusione oggetti di vario genere, ma potrebbe servire anche come materia prima per ricavare il bismuto per usi terapeutici, sebbene non sia ancora riuscito di trovare un metodo rapido ed economico per raggiungere questo intento.

G. Bruni e **B. Savarè**: *Sulla natura e sulle proprietà delle soluzioni colloidali e delle gelatine.*

Uno degli Autori ebbe già ad occuparsi di questo argomento ed in una Nota pubblicata 4 anni or sono assieme a N. Pappadà nella Gazzetta Chimica, sostenne che le soluzioni colloidali veredebbono esser considerate come sospensioni e non già come si riteneva da molti soluzioni contenenti molecole di peso assai elevato. Questo modo di vedere fu frattanto confermato direttamente nel modo più brillante dalle osservazioni ottiche fatte da Zsigmondy e Siedentopf col loro ingegnoso metodo ultramicroscopico.

Noi ci siamo occupati ora dei passaggi fra soluzione e gelatina e del comportamento delle vere gelatine nel raffreddamento al disotto di zero e nel successivo riscaldamento.

È noto che si possono dividere i colloidi in due grandi categorie: reversibili e non reversibili; nei primi il passaggio della pseudosoluzione alla gelatina è graduale e per riscaldamento o per diluizione si può dalla seconda ritornare alla prima: esempio la gelatina propriamente detta. Nei colloidi non reversibili di cui è tipo l'acido silicico, una volta gelatinizzata la soluzione, non si può più in alcun modo ritornare a quest'ultima.

Sottoponendo ora questi due tipi di gelatine ad un intenso raffreddamento, e quindi lasciando di nuovo riscaldare la massa congelata noi abbiamo ora verificata una nuova e caratteristica differenza di comportamento fra i colloidi reversibili e non reversibili.

Sottoponendo una gelatina di colla di pesce purificata all'azione di un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale (— 20°) si osserva anche coll'occhio la separazione delle particelle di ghiaccio dalla sostanza colloide e si ottiene perciò una massa dura e fragile. Lasciando riscaldare di nuovo lentamente essa ritorna a poco a poco allo stato primitivo; man mano che il ghiaccio fonde si riforma la gelatina; facendo una sezione in un cilindro di gelatina previamente raffreddato e poi lasciato riscaldare per un po' di tempo si osserva la zona interna ancora congelata circondata da una corona circolare di gelatina molle. Anche in ciò si manifesta dunque la reversibilità del colloide.

Raffreddando invece una gelatina di acido silicico perfettamente

dializzato si ha nella prima fase del processo un fatto completamente analogo e cioè la separazione delle particelle di ghiaccio: riscaldando però di nuovo, man mano che il ghiaccio fonde non si può più riformare nè la soluzione nè la gelatina, ma si ha acqua pura e si depositano al fondo le particelle della silice più o meno idratata. Noi abbiamo eseguite numerose operazioni analizzando ogni volta la gelatina raffreddata e la silice ottenuta in tal modo che veniva prima ripetutamente spremuta fra carta bibula in un torchio. Noi abbiamo operato su gelatina di contenuto assai vario da 2,69 a 17,72 % SiO_2, sia di fresco preparate, sia conservate per un tempo più o meno lungo (fino a 5 mesi). La silice così ottenuta aveva un contenuto in acqua non corrispondente ad alcuna netta proporzione stechiometrica; secondo le differenti provenienze la sua composizione variava fra $SiO_2 + 0,788\ H_2O$ e $SiO_2 + 3,66\ H_2O$.

La temperatura a cui era stata raffreddata la gelatina non sembra avere influenza su questa composizione; sia usando un miscuglia frigorifero di ghiaccio e sale, sia una miscela di acido carbonico solido e acetone (circa $-80°$) non si ebbero differenze.

Una influenza sembra invece avere l'età della gelatina; di due gelatine dello stesso contenuto, quella più vecchia fornisce nel congelamento silice più idratata.

È assai interessante confrontare i nostri risultati con quelli dei lavori classici di van Bemmelen (Zeitschr. f. anorg. Ch., *13*, 233) sulla disidratazione della gelatina di acido silicico. Egli trovò che lasciando disidratare tali gelatine in un ambiente essiccante fino a perdere quasi totalmente l'acqua e quindi ponendole in un ambiente saturo di vapore d'acqua esse riassorbono una parte dell'acqua perduta e cioè tanta che la composizione loro varia fra $SiO_2 + 1,4\ H_2O$ e $SiO_2 + 3,6\ H_2O$. Van Bemmelen chiama questa acqua micellare e l'altra che non viene più riassorbita acqua intermicellare. Dai numeri ora esposti si vede che l'acqua trattenuta dalla silice nel congelamento e successivo riscaldamento corrisponde come quantità all'acqua riassorbita o micellare di van Bemmelen. Anche questi ebbe inoltre ad osservare che le gelatine più vecchie riassorbono una maggiore proporzione di acqua.

Diremo che anche raffreddando e poi rifondendo la pseudoso-

luzione non gelatinizzata si ottiene una silice di composizione pressochè identica.

La silice così ottenuta si presenta in particelle assai finamente divise, dure al tatto che osservate al microscopio hanno un aspetto vetroso con frattura concoide.

Concludendo: nei colloidi del tipo della colla di pesce i passaggi:

$$\textit{pseudosoluzione} \rightleftarrows \textit{gelatina} \rightleftarrows \textit{colloide} + \textit{acqua}$$

possono essere realizzati in entrambi i sensi; inoltre per ottenere dalla pseudosoluzione il miscuglio del colloide più acqua e viceversa è necessario passare per la gelatina.

Invece nei colloidi del tipo dell'acido silicico si hanno le trasformazioni solo in un senso:

$$\begin{array}{ccc} \textit{pseudosoluzione} & \longrightarrow & SiO_2\ nH_2O + \textit{acqua}\ ; \\ & \searrow & \\ & \textit{gelatina} & \nearrow \end{array}$$

inoltre si può dalla soluzione passare al miscuglio di silice ed acqua senza passare per la gelatina.

Aggiungeremo una parola sull' influenza che i differenti sali esercitano sulla gelatinizzazione dell'acido silicico. In questo campo che è stato trattato da varii autori, il contributo recente più notevole è certamente stato portato da N. Pappadà, il quale in un lavoro presentato poco tempo fa a questa Società ha stabilito che nella serie dei sali aloidi dei metalli alcalini la velocità con cui viene provocata la gelatinizzazione va aumentando col crescere del peso atomico del catione e cioè dal litio al cesio; l'ammonio verrebbe a collocarsi in questa serie fra il sodio ed il potassio; invece il cloruro, il bromuro ed il joduro dello stesso metallo esercitano un azione coagulante quasi esattamente della stessa rapidità.

Questo risultato interessantissimo è atto a gettare molta luce sull'argomento. Io farò osservare che l'ordine in cui si trovano i suindicati cationi:

$$Li;\ Na;\ (NH_4);\ K;\ Rb;\ Cs;$$

riguardo alla velocità di coagulazione è esattamente lo stesso in cui essi si trovano rispetto alla velocità di migrazione nell'elettrolisi e per conseguenza alla velocità di idrodiffusione. Anche il posto preso dall'ammonio nella serie è lo stesso. Il fatto della uguale velocità di coagulazione pei tre anioni Cl′, Br′, I′ sta d'accordo coll'avere essi una velocità di migrazione assolutamente identica.

La velocità con cui viene provocata la congulazione sembra dipendere dunque in prima linea dalla velocità di diffusione degli joni, almeno entro i limiti di ogni gruppo di elementi. È prevedibile che estendendo le ricerche ad altre serie di sali si potranno avere risultati più completi e di grandissimo interesse ed è da augurarsi che il dott. Pappadà continui nelle sue ricerche.

G. Gallo: *Equivalente elettrochimico del Tellurio.*

L'Autore si propone di arrivare al p. a. del Te mediante la determinazione del suo equivalente elettrochimico.

Come voltametro campione ha impiegato due voltametri ad Ag in serie, nella modificazione proposta da Richard Collins ed Heimrod [1]. Come esperienza preliminare volle verificare se l'equivalente elettrochimico del Cu, corrisponda a quello dell'Ag nelle condizioni volute dalla teoria.

Da 4 esperienze deduce come equivalente chimico del Cu, il numero 31,79, che $\times$ 2 (valenza) dà come p. at. del Cu il numero 63.58, assai vicino a quello determinato analiticamente che è $=$ 63.60. Determina quindi la forma di combinazione con cui il Tellurio passa in soluzione nei diversi elettroliti, sotto l'influenza di una corrente esterna e deduce che la forma più stabile di combinazione che dà il Te, è la Te X_4. Dopo aver accennato ai vari metodi proposti dal Pellini e dall'A. stesso per una determinazione del Te per via elettrolitica, ed aver chiarito la loro non possibile applicazione alla determinazione dell'equivalente elettrochimico del Te, propone di operare in presenza di HFl, con cui si ottiene, alla temperatura ordinaria, un deposito aderente, compatto di Te al catodo.

In queste condizioni l'A. arrivó a deporre circa gr. 1.60 di Te in 40 ore. Procede quindi nel seguente modo alla preparazione dell'elettrolita da impiegarsi nel voltametro a Tellurio. Una certa quan-

(1) Zeitsch, phys. ch. 32-321.

tità di TeO_3, viene disciolta in H Fl, e la soluzione viene evaporata ripetutamente a secco a b. m. allo scopo di eliminare l'eccesso di H Fl. Riprende un'ultima volta con H_2O e con qualche goccia di H Fl fino a soluzione completa del liquido lattiginoso che così si ottiene; quindi lo sottopone all'elettrolisi per alcune ore, con anodo di Te. La soluzione che era stata sottoposta per una volta all'elettrolisi, veniva quindi impiegata per 4 volte nel voltametro a Te, per la determinazione dell'equivalente elettrochimico. Istituì in questo modo 3 serie di determinazioni, sottoponendo per ciascuna serie lo stesso elettrolita a 4 determinazioni successive.

Serie	Numero	Durata in ore	Argento deposto nel I voltam.	Ag. nel II voltam.	Te deposto	Media dell'Ag. corretto nel vuoto e per l'acqua madre	Te corretto nel vuoto	Equivalente chimico del Te rispetto all'Ag. Ag = 107.93		Peso atomico del Te	Media
I.	1	8 1/2	0.7414	0.74115	0.2184	0.74117	0.218412	31.806	31.845	127.22	127.38
	2	8 3/4	1.03825	1.0382	0.3045	1.03801	0.354514	31.663		126.65	
	3	8	0.91725	0.91720	0.27255	0.91704	0.27256	32.077		128.30	
	4	9	1.0412	1.0417	0.3071	1.041101	0.307117	31.839		127.30	
II.	1	9 1/4	1.09095	1.0908	0.32195	1.09064	0.321952	31.857	31.905	127.42	127.62
	2	10	1.1630	1.1635	0.3458	1.16302	0.34582	32.04		128.16	
	3	9 1/4	0.96915	0.96885	0.28645	0.968903	0.28646	31.91		127.64	
	4	14	1.51925	1.5188	0.44765	1.518712	0.44767	31.82		127.28	
III.	1	9 1/2	0.90655	0.90695	0.26835	0.906561	0.26836	31.94	31.96	127.76	127.84
	2	9 3/4	0.9958	0.99565	0.29585	0.995511	0.29586	32.07		128.28	
	3	8 1/2	0.8661	0.8662	0.25655	0.86596	0.25656	31.97		127.90	
	4	9 1/4	1.1132	1.1129	0.3283	1.11282	0.328318	31.86		127.44	
										Media . . .	127,61

Per cui anche con questo metodo il p. A. del Tellurio concorda colle ultime e più attendibili determinazioni.

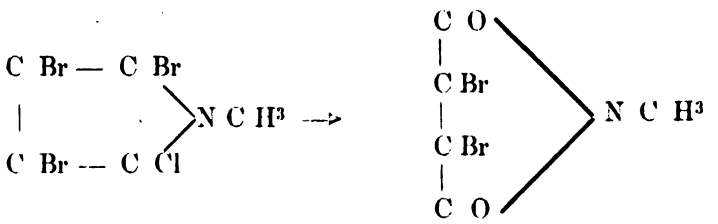
Mazzara e Borgo. *Nuove ricerche sul monocloro e sul monoclorotribromopirrolo.*

A completare la serie dei prodotti che si ottengono dal pirrolo per azione del cloruro di solforile, gli A. in questo lavoro tornano allo studio del monocloropirrolo precedentemente ottenuto, ma non bene caratterizzato, pel fatto della sua instabilità e dei suoi prodotti di trasformazione.

Gli A. facendo reagire il bromo sul monocloropirrolo, ottengono il tribromomonocloropirrolo cristallizzato in prismi rosei che fonde con decomposizione tra 90-100°.

Questo prodotto per azione di ioduro di metile si trasforma nell'etere metilclorotribromopirrolo che ha un punto di fusione ben netto 138° e cristallizza dall'alcool in aghi splendenti leggermente colorati in grigio-perla.

A dimostrare la costituzione del monocloropirrolo da cui si originano i composti anzidetti gli A. ossidano con acido nitrico questo etere metilclorotribromopirrolo e ottengono l'imide metildibromo maleica



Difatti la formazione di quest'ultima porta ad ammettere che l'atomo di cloro nel monocloropirrolo e nei composti che ne derivano, si trova in uno dei posti α α del pirrolo.

F. Giolitti. *Sulla basicità dell'acido periodico.*

L'Autore, che ha già tentato altra volta di determinare la « basicità normale » dell'acido periodico, con metodi puramente chimici (*Gazz. Chim. It.* XXXII - II p. 340), notando come altri esperimentatori abbiano cercato di risolvere il problema coll'aiuto di vari metodi fisici, riferisce i risultati di ricerche da lui eseguite sul processo

della neutralizzazione dell'acido periodico coll'idrato sodico, applicando il metodo elettrometrico proposto dal Böttger (Zeitschr. f. physik. Chem.

Gli apparecchi usati furono gli stessi dei quali si era già servito il Böttger: in questo caso fu però necessario sostituire negli elettrodi ad idrogeno lamine di platino liscio a quelle di oro platinato od iridiato, che avrebbero provocata una rapida riduzione dell'acido periodico per azione dell'idrogeno.

La curva dei potenziali nel decorso della neutralizzazione dell'acido periodico presenta due cambiamenti di direzione abbastanza marcati, ed assume un andamento orizzontale, corrispondente ad un potenziale costante, a partire dal punto in cui per una molecola di $H_5 IO_6$ sono state aggiunte due molecole di idrato sodico.

L'acido periodico sarebbe dunque bibasico, anche secondo i risultati di queste ricerche: risultati che coinciderebbero perciò con quelli dedotti dalle misure calorimetriche eseguite dal Thomsen (Ber. d. d. Chem. Ges. 1873-2) e dalle determinazioni di conducibilità elettrica di Miolati e Mascetti (Gazz. Chim. It. XXXI-I-p. 135).

L'Autore fa ancora osservare che nelle titolazioni acidimetriche di controllo, eseguite impiegando gli ordinari indicatori, mentre gli fu possibile ottenere coll'eliantina un cambiamento netto di tinta pel rapporto $Na OH : H_5 IO_6$; non gli fu dato di avere indicazioni precise impiegando la fenolftaleina.

F. Giolitti: *Sulle proprietà dell'uranato ammonico.*

Riprendendo in esame il metodo per la determinazione quantitativa dell'uranio, basato sulla sua precipitazione dai sali di uranile allo stato di uranato ammonico mediante l'ammoniaca, l'autore esamina le difficoltà e le cause d'errore ch'esso presenta: difficoltà che lo condussero altra volta (Gazz. Chim. It. XXXIV, II, p. 166) a proporre un nuovo metodo per la determinazione dell'uranio. Oltre alle difficoltà *manuali* del lavaggio dell'uranato ammonico, il metodo presenta altre due cause d'errore: la prima ha origine dalla facilità colla quale la soluzione di ammoniaca usata per il lavaggio, assorbendo l'anidride carbonica dell'aria scioglie l'uranato ammonico allo stato di carbonato doppio di uranile e ammonio,

— La seconda causa d'errore dipende dalla notevole tendenza dell'uranato ammonico a passare in soluzione allo stato colloidale.

L'autore prende occasione da quest'accenno alle proprietà colloidali dell'uranato ammonico, per parlare brevemente di due serie di esperienze da lui iniziate ed in parte già compiute.

La prima riguarda lo studio della densità delle soluzioni colloidali, condotto in modo analogo e con criterî simili a quelli che guidarono il Traube nelle sue ricerche sui volumi di soluzione molecolari ed atomici dei sali e dei loro elementi. Appare in questo caso nettamente il carattere *additivo* del volume molecolare.

La seconda serie di ricerche si riferisce allo studio della pressione *osmotica* propria delle sostanze colloidi, che le soluzioni di queste esercitano su di una membrana che le separa dal solvente puro o da soluzioni di cristalloidi: pressione che si manifesta dalla differenza di livello che si stabilisce fra il liquido interno di un dializzatore e il liquido in cui esso è immerso. I cristalloidi eventualmente presenti non esercitano in questo caso alcuna pressione essendo la membrana perfettamente permeabile ad essi.

Il Presidente S. CANNIZZARO

Il Segretario C. ULPIANI

RENDICONTI

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 2. Anno III 1905.

Assemblea generale del 22 Gennaio 1905.

Presiede il Presidente Prof. Cannizzaro.

Sono presenti i seguenti soci:

Agamennone, Aichino, Armàni, Baldi, Baldoni, Belloc, I. Bellucci, Biginelli, Cannizzaro, Chieffi, Cingolani, Coen, Del Torre, Fabris, Francesconi, Gallo, Gasparini, Gialdini, Giolitti, Giorgis, Lomonaco, Mazzucchelli, Malagnini, B. Oddo, Paternò, Parravano, A. Parrozzani, Perotti, Rimini, Rodano, Rossi, Sostegni, Spallino, Traetta, Ulpiani, Vassallo, Villavecchia, Volpi, Zunini.

È proclamato socio il sig. Antonio Manuelli.

Sono proposti a nuovi soci i sig. Stefano Rubegni dai Dott. Bellucci e Parravano, e Giuseppe Bonamartini dai Dott. Mazzucchelli e Spallino.

Essendo malato il Cassiere, Prof. Manuelli, il Prof. Paternò legge il consuntivo 1904 ed il preventivo 1905, i quali vengono approvati nei seguenti termini:

CONSUNTIVO 1904.

Entrate:		
Quote del 1904 n. 140	L. 1400.00	
» 1903 n. 32	» 320.00	
	L. 1720.00	
Fondo di cassa	» 865.29	
	L. 2585.29	
Uscite:		
Spese di stampa		L. 835.00
Spese di posta		» 245 60
Cancelleria e spese varie.		» 99.95
Contributo al Congresso		» 500.00
Per riscossione quote arretrate . . .		» 102 60
		L. 1783.15
Fondo di cassa.		» 802.14
	L. 2585.29	L. 2585.29

PREVENTIVO 1905.

Entrate:		
Quote sociali pel 1905 n. 384.		L. 3840.00
» arretrate » 1903 n. 119.		» 1190.00
» » » 1904 n. 244.		» 2440.00
		L. 7470.00
Uscite:		
Spese di stampa	L. 1200.00	
Posta	» 250.00	
Cancelleria e varie	» 100.00	
Riscossione quo e sociali	» 100.00	
Contributo al Congresso	» 500.00	
	L. 2150.00	
Fondo di cassa al 31 dicembre. . .	» 5320.00	
	L. 7470,00	L. 7470.00

Si passa quindi all'elezione dell'Ufficio di Presidenza per il biennio 1905-1906. Sono presentate all'Ufficio di Presidenza le seguenti deleghe scritte di voto, da conservarsi nell'Archivio della Società.

Il socio Aichino presenta la delega del socio Mattirolo;

Il socio Bellucci id. id. dei soci Amato, Ampola, Cabella, Scurti.

Il socio Biginelli id. id. dei soci Biazzo, Kernot, Lazzarini, Ortoleva.

Il socio Cingolani id. id. dei soci Errera, Grassi-Cristaldi, Maltese, Soldaini.

Il socio Gallo id. id. dei soci Alvisi, Ferulli, Rap, Spica G.

Il socio Gialdini id. id. dei soci Bakunin, Oglialoro, Spica M., Tamburello.

Il socio Giolitti id. id. dei soci Ciancarelli, Galloni, Maselli, Pasquero.

Il socio Giorgis id. id. dei soci Antony, Mazzolino, Marino-Zucco, Sestini.

Il socio Malagnini id. id. dei soci Camilla, Silvestri, Testoni.

Il socio Rimini id. id. dei soci Murania, Minunni, Pannain, Ruggeri.

Il socio Spallino id. id. dei soci Carapelle, Leonardi, Palazzo, Peratoner.

Il socio Ulpiani id. id. dei soci Fileti, Ponzio, Serono, Spica P.

Il socio Zunini id. id. dei soci Manuelli, Perrini, Zunino, Recchi.

Votano quindi 87 soci dei quali 39 sono presenti e 48 votano per delegazione scritta

Si procede separatamente prima all'elezione del Presidente e poi del Vice-Presidente. Si passa quindi alla votazione complessiva per la nomina dei Consiglieri, Segretari e Cassiere.

Funzionano da scrutatori i soci Bellucci, Giolitti e Spallino. Fatto lo spoglio delle schede risultano eletti:

Presidente Prof. Emanuele Paternò . . . . . con voti 84

Vice Presidente Prof. Luigi Balbiano . . . . . » 80

Consiglieri:

non residenti a Roma:

Prof. Michele Fileti . . . . . » 85

» Angelo Menozzi . . . . » 85

» Raffaele Nasini. . . . . » 81

» Agostino Oglialoro . . . » 84

residenti a Roma . .	Prof. Guido Fabris	con voti	83
	» Ettore Mattirolo	»	77
	» Arnaldo Pezzolato . . .	»	46
	» Celso Ulpiani	»	84
Segretario Prof. Italo Bellucci.		»	85
Vice Segretario Prof. Cesare Gialdini		»	64
Cassiere Prof. Camillo Manuelli		»	85

Il Prof. Villavecchia propone un voto di plauso al Presidente Prof. Cannizzaro. Il Prof. Paternò propone di nominare il Prof. Cannizzaro Presidente onorario della Società. La proposta è approvata per acclamazione.

Il Presidente
S. CANNIZZARO

Il Segretario
C. ULPIANI

Tip Failli.

RENDICONTI

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 3. **Anno III** **1905.**

Seduta del 12 Febbraio 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

Nello assumere la Presidenza il Prof. Paternò ringrazia i componenti della Società per la prova di fiducia che hanno voluto dargli nominandolo all'ufficio di Presidente. Comunica quindi una lettera del Prof. Fileti, con la quale questi prende atto e ringrazia per la sua nomina a Consigliere.

Sono proclamati soci i signori Stefano Rubegni e Giuseppe Bonamartini.

Sono proposti a nuovi soci i signori:

Dott. Lino Vanzetti dai soci Prof. Paternò e Manuelli.

Cav. Felice Pigozzo, farmacista capo di 1ª classe nel R. Esercito, dai Prof. Oddo G. e Manuelli.

Manlio Lombardi dai Dott. Mazzucchelli e Rodano.

Pietro Cipolletti dai Dott. Bellucci e Parravano

Si fanno quindi le seguenti comunicazioni scientifiche:

Giuseppe Barbieri: *Nitrati doppi del cerio tetravalente.*

Sottoponendo all'elettrolisi una soluzione fortemente nitrica contenente nitrato ceroso e un nitrato alcalino, nel rapporto di una molecola a due, si ottengono all'anodo i sali doppi cristallizzati

$$M_2^{I}Ce^{IV}(NO_3)_6$$

Si può eseguire l'ossidazione con diaframma o anche senza impiegando come anodo la capsula di platino contenenente la soluzione e come catodo un filo pure di platino.

Vennero ottenuti i seguenti sali:

bato un cristallino di stannato di potassio hanno potuto ottenere (nel vuoto su ac. solforico) dei cristalli di piombato potassico veramente splendidi e ben definiti. Da misure molto accurate eseguite dal Dott. F. Zambonini è risultato che questi cristalli appartengono al sistema romboedrico e che tra platinato $Pt(OH)^6K^2$, stannato $Sn(OH)^6K^2$ e piombato $Pb(OH)^6K^2$ esiste uno strettissimo isomorfismo. Inoltre lo stannato presenta lo stesso habitus cristallografico del platinato e tra piombato e stannato l'isomorfismo è tale che cristallograficamente sarebbe impossibile poter distinguere i due sali. A parte l'importanza in se stessa dello stretto isomorfismo tra stannato e piombato di potassio, poichè di isomorfismo tra composti dello Sn^{IV} e del Pb^{IV} si conosce solo qualche raro caso, appare qui il valore dello stretto isomorfismo fra i tre ossisali ora citati in rapporto con quello esistente fra i relativi clorosali, cui i primi sono legati da intime relazioni genetiche:

$PtCl^6K^2$	$SnCl^6K^2$	$PbCl^6K^2$	isomorfi
$Pt(OH)^6K^2$	$Sn(OH)^6K^2$	$Pb(OH)^6K^2$	»

Si trae da ciò il più valido appoggio alle svariate prove chimiche in base alle quali gli AA. hanno potuto estendere anche ai piombati il nuovo tipo salino $Pb(OH)^6X'_2$.

Ricerche analoghe gli AA. hanno iniziato nel campo ancora tanto poco definito dei titanati.

A. Colonna: *Di alcuni acetati e formiati metallici.*

Ditte ha preparato l'acetato stannoso $Sn(C_2H_3O)_2\ 2\,C_2H_4O_2 2\,H_2O$.

L'A è riuscito a preparare il sale neutro. Ha pure preparato il formiato corrispondente.

L'A. ha anche preparato l'acetato ed il formiato di bismuto neutri.

Felice Gorni: *Comportamento crioscopico dei composti trialogenati di P, As, Sb in bromoformio.*

Garelli e Gorni (Gazz. chim. ital., 1904, II, pag. 101) sperimentando il tribromuro di antimonio in bromoformio, trovarano isomorfogeni i gruppi $CH \equiv$ e $Sb \equiv$, portando con ciò una conferma a quanto già trovarono Garelli e Bassani sperimentando col sistema inverso (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5], 10 (1901, I) 255).

Allo scopo di verificare se con CH ≡ oltre Sb ≡ fossero isomorfogeni As ≡ e P ≡, l'A. ha preso in esame il comportamento crioscopico in bromoformio dei composti trialogenati di questi elementi.

I risultati di questa serie d'esperienze, fatte in bromoformio completamente secco ed impiegando la costante (K = 144) proposta da Ampola e Manuelli (Gazz. chim. ital., 1895, II, pag. 91) si possono riassumere come segue:

a) Il bromuro di fosforo (PBr_3) si mostra decisamente anormale poichè dagli abbassamenti termometrici si calcolano abbassamenti molecolari di circa 23 unità inferiori del teorico (121 circa).

b) Il bromuro di arsenico ($AsBr_3$) ha un comportamento pressochè eguale al precedente.

c) Il bromuro di antimonio ($SbBr_3$) diede in questa nuova serie di esperienze un valore medio dell'abbassamento molecolare (127 circa) anche minore di quello che si calcola dai dati della prima serie (l. c.).

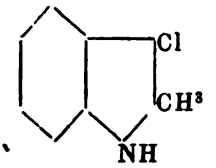
d) Il cloruro di fosforo (PCl_3) dà esso pure una debole anomalia, calcolandosi un abbassamento molecolare uguale a 129 circa, valore, che sembra alquanto basso ed influenzato dalla presenza di tracce di umidità.

e) L'ioduro di antimonio (SbJ_3) è poco solubile in bromoformio e dette un abbassamento termometrico massimo di $0^0,13$.

Le esperienze verranno continuate. Pertanto sembra confermato che siano isomorfogeni i gruppi CH ≡, P ≡, As ≡, Sb ≡.

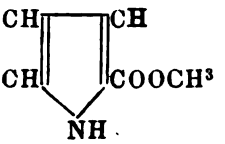
G. Mazzara ed **A. Borgo**: *Azione del cloruro di solforile sull'α-metilindolo (metilchetolo).*

Gli AA. hanno eseguito delle ricerche di indolè preliminare allo scopo di ottenere cloroderivati dei composti indolici, i quali finora mancano o sono rappresentati soltanto da qualche termine ottenuto per via indiretta. Gli AA. hanno iniziato le loro prove di clorurazione a partire dall'α-metilindolo e facendo agire su questo in soluz. eterea una molecola di cloruro di solforile. Hanno così ottenuto un clorometilchetolo (p. f. 98°), al quale con tutta riserva assegnano la formola di un :-derivato



G. Mazzara ed **A. Borgo**: *Azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico.*

Gli AA. hanno fatto agire il cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico



allo scopo di vedere se fosse possibile, come nel pirrolo, sostituire parzialmente gli atomi di idrogeno di questo composto.

Agendo con quantità diverse di cloruro di solforile (rispettivamente tre molec., due molec., una molec.) sulla soluzione eterea dell'etere metilico hanno ottenuto infatti il tricloro il bicloro ed il monocloroderivato. In queste reazioni non tutto però il cloruro acido entra in reazione. Così adoperandone tre molecole per una di etere si ottengono insieme al tricloroderivato quantità non insignificanti di bicloroderivato; con due molecole oltre al bicloro si ottiene anche un po' del tricloro ed infine con una molecola oltre al monocloro si ricava anche il bicloroderivato. Gli AA. sono però riusciti ad isolare ed identificare con certezza tutti tre i cloroderivati e si propongono di estendere ancora in proposito le loro ricerche.

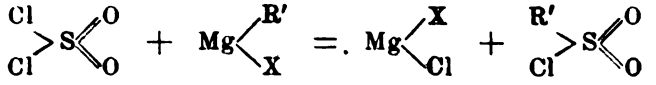
Bernardo Oddo: *Azione del cloruro di solforile sulle combinazioni organo-magnesiache miste.*

L'A. per azione del cloruro di solforile sui composti organomagnesiaci misti di Grignard ha ottenuto degli acidi solfinici con rendimenti che variano tra il 60 e 65 % della teoria.

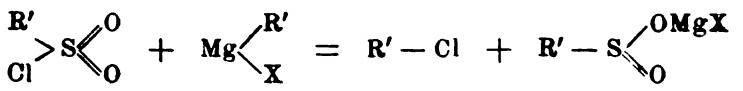
La reazione si compie in due fasi:

Nella prima fase una molecola del composto organo-metallico

agisce sul cloruro di solforile eliminando la parte minerale e sostituendo al posto dell'alogeno il radicale idrocarburato con formazione del cloruro dell'acido solfonico:



Nella seconda fase un'altra molecola del derivato organo-metallico entra in reazione: il cloro rimasto si elimina sotto forma di cloroalchide, mentre il radicale monovalente — MgX si attacca ad uno degli ossigeni del gruppo SO_2:



L'A. ha incominciato lo studio dell'azione dei composti organo-magnesiaci misti sovra il cloruro di nitrosile.

Per azione del bromuro di magnesio-fenile, egli ha già ottenuto con buonissimi rendimenti il nitroso derivato corrispondente.

Si propone di estendere il metodo alla preparazione dei nitroso-composti alifatici, per cui finora, com'è noto, se si tolgono pochi termini, ogni tentativo non ha condotto che agli isonitroso-composti.

G. Ponzio: *Sull'acido 2-3 ipogeico.*

L'A. ha ottenuto questo isomero dell'acido ipogeico dall'acido palmitico, trasformando questo in αbromopalmitico, poi in αiodopalmitico ed eliminando da questo HI.

L'acido αiodopalmitico cristallizza dalla ligroina in laminette fusibili a 57°.

L'acido 2-3 ipogeico cristallizza dall'alcool in lunghe lamine splendenti fus. a 49°. Ne ha preparato alcuni sali, l'amide ed il prodotto di addizione col bromo (acido 2-3 bibromopalmitico).

G. Romeo e S. Di Palma: *Sopra un nuovo metodo di analisi del citrato di calcio.*

Gli AA. dopo aver notata l'importanza dell'analisi del citrato

di calcio e la mancanza di un metodo esatto da adottarsi nelle contrattazioni commerciali, causa delle frequenti contestazioni tra gli analisti del genere, passano in esame i diversi metodi sinora conosciuti per l'analisi di detto prodotto, aggiungendovi un metodo proprio. I metodi sin qui conosciuti per l'analisi del citrato sono:

Il metodo inglese o per incenerimento;

Il metodo al piombo o per precipitazione;

Il metodo alla calce modificato da Soldaini e Bertè.

Il metodo degli autori, che chiamano *metodo al bario*, non è che una applicazione del metodo dato da I. Creuse per l'analisi dei citrati alcalini e si basa sulla proprietà che ha il citrato di bario di essere insolubile nell'alcool a 63 % mentre gli acetati alcalini e quello di bario vi si disciolgono.

Il metodo del Creuse non è direttamente applicabile al citrato di calcio per la incompleta solubilità di questo sale a freddo e per la quasi insolubilità a caldo. Gli AA. nel loro metodo trasformano il citrato di calcio in citrato potassico, precipitando poi da quest'ultimo l'acido citrico sotto forma di citrato di bario. Per rendere il metodo il più possibilmente spedito hanno stabilito di operare nella maniera seguente:

Gr. 2 esattamente pesati di citrato di calcio finamente polverizzato, vengono posti in pallone da 200 cm^3 assieme a gr. 4 di carbonato di potassio puro ed a 50 cm^3 di acqua. Si scalda sopra bagno-maria bollente per 30-40 minuti agitando sovente: lasciasi quindi raffreddare, si porta con acqua al volume di cm^3 200 $^1/_2$ si agita e si filtra per filtro asciutto.

50 cm^3 del filtrato si pongono in capsula di porcellana, si aggiunge 1 cm^3 di acido acetico e si svapora a bagno-maria sino a piccolo volume (circa 5 cm^3); si neutralizza quindi con soda o potassa $\frac{N}{2}$ esente di solfati in presenza di fenolftaleina, sino a lieve colorazione rosea avvertendo, se mai si fosse ecceduto nell'alcali, di neutralizzare con acido acetico molto diluito. Si riporta quindi a b. m. al volume di circa 5 cm^3, si lascia raffreddare, si precipita con 10 cm^3 di soluto neutro di acetato di bario, si aggiungono 40 cm^3 di alcool a 95 % neutro e si lascia in riposo per 1-2 ore. Raccogliesi quindi il precipitato su filtro di 9 cm^3 che

m dà quasi ceneri e si lava bene con alcool a 63 % avendo cura 'staccare il precipitato aderente alla capsula mediante le barbe una penna e di non impiegare meno di 150 cm³ di alcool pel vaggio. Asciugato poscia il precipitato in istufa, s'incinera con tto il filtro in crogiuolo di platino e si trasforma cautamente in lfato con acido solforico concentrato.

Chiamando con p il peso del solfato di bario ottenuto, si otene la percentuale di acido citrico (p. mol. 210) contenuta nel citato di calcio moltiplicando per 120 giusta la formula:

$$C_6H_8O_7 \cdot H_2O\ \% = p \times \frac{140 \times 200}{233{,}4} = p \times 120$$

Questo metodo non è applicabile a quei citrati nei quali l'analisi qualitativa abbia a rilevare più che tracce trascurabili di altri cidi precipitabili dalla barite, come l'acido solforico, l'ossalico, ecc.

Gli AA. dimostrano l'esattezza di questo metodo operando su iscugli di acido citrico puro ed ossido di calcio e su citrato puro citrato commerciale da loro stessi preparato. Analizzano quindi lcuni campioni di citrato commerciale di confronto col metodo per cenerimento rilevando che quest'ultimo dà risultati più bassi l metodo al bario ed attribuiscono queste differenze al fatto che metodo per incenerimento, essendo indiretto, offre minore ganzia di un metodo diretto per pesata quale è quello al bario.

A. **Tamburello**: *Sul lattone dell'acido triacetico.*

Al lattone $C_6H_6O_3$ che si forma dall'acido deidracetico per ezzo dell'acido solforico è stata assegnata da Collie la struttura

$$\begin{array}{l} CH_3 . C - O - CO \\ \quad\quad\ \ \| \quad\quad\ \ | \\ \quad\quad HC - CO - CH_2 \end{array}$$

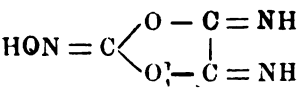
naloga alla formola che il Prof. Peratoner ha dimostrato per acido piromeconico nella forma chetonica. L'A. ha provato che nche il lattone dell'acido triacetico presenta i fenomeni di taumeria, e dà derivati corrispondenti alla formola enolica

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH - O - C . OH \\ \quad\quad\ \ \| \quad\quad\ \ \| \\ \quad\quad HCl - CO - CH \end{array}$$

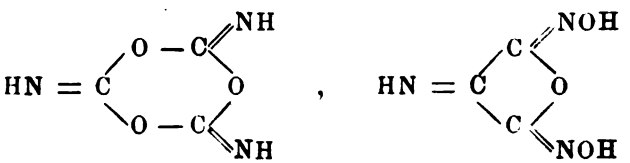
O. Ulpiani: *Sulla costituzione degli acidi fulminurici* — Comunicazione preliminare.

Attualmente sono noti tre acidi fulminurici della formola $C^3H^3N^3O^3$, l'acido fulminurico di Liebig, solubilissimo in acqua con punto di fusione a 130°, ottenuto per azione dei cloruri alcalini sul fulminato mercurico, l'acido isofulminurico di Ehrenberg pure solubilissimo in acqua ma infusibile, ottenuto per azione dell'acido cloridrico gassoso in assenza di acqua sul fulminato mercurico sospeso in etere e successivo trattamento della soluzione eterea con ammoniaca e l'acido β-isofulminurico poco solubile in acqua, fusibile a 195°, ottenuto da Scholvien per azione dell'acido solforico diluito sul fulminurato di sodio. Accanto a questi tre acidi fulminurici esiste anche un acido amido-fulminurico $C^3H^4N^4O^2 = C^3H^2N^3O^2 . NH^2$ che l'Ehrenberg nel suo trattamento del fulminato mercurico ha trovato insieme al suo acido iso-fulminurico.

Sulla costituzione di questi acidi l'Ehrenberg ha proposto le seguenti formole:

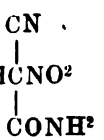


Acido fulminurico di Liebig

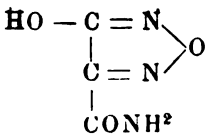


Acidi isofulminurici

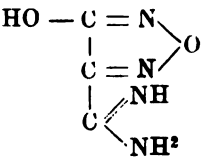
Antecedentemente però lo Steiner aveva assegnato all'acido fulminurico di Liebig la formola:



e recentemente il Nef ha considerato l'acido isofulminurico di Ehrenberg come l'amide dell'acido furazan-carbonico



dando alla sostanza $C^3H^4N^4O^2$ (acido amido-fulminurico di Ehrenberg) la formula



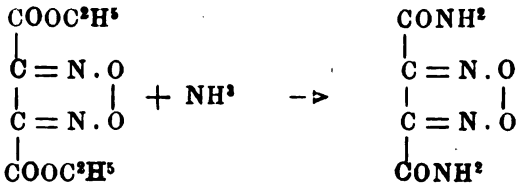
La costituzione di questo gruppo di sostanze benchè dotate di una sorprendente stabilità e di una grande bellezza di cristallizzazione per sè e per i loro sali è dunque ancora incerta, oscuro è il meccanismo della loro formazione dall'acido fulminico e non si è ancora potuto realizzare la loro sintesi da sostanze ben definite con reazioni nettamente valutabili. Ora essendo riuscito all'A. la preparazione dell'acido fulminurico di Liebig, dell'acido β-isofulminurico di Scholvien e del composto $C^3H^4N^4O^2$ di Ehrenberg per demolizione di una sostanza a 4 atomi di carbonio (il dinitroso perossido dell'amide succinica) egli in base a questo nuovo modo di formazione spera d'interpretare la costituzione di queste sostanze e intanto fa una comunicazione preliminare sull'argomento.

In una nota precedente in collaborazione col Dott. Bernardini l'A. ha ottenuto per azione dell'ammoniaca concentrata sul dinitroso perossido dell'etere succinico il medesimo prodotto cristallino $(CNOH)^n$ che Steiner aveva ottenuto per azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio e che l'A. stesso in collaborazione col Dott. Ferretti aveva pure ottenuto per azione dell'acido solforico concentrato sulla nitro-malonamide.

Per questo composto il Dott. Bernardini e l'A. avevano avanzate due formole di struttura

adducendo le ragioni per cui le ritenevano come poco probabili.

Ora avendo ripreso lo studio di questa sostanza l'A. si è convinto ch'essa sia il dinitroso perossido dell'amide succinica non tanto perchè questa formula è la più semplice espressione dell'azione dell'ammoniaca su un etere



quando perchè essa soltanto può spiegare le reazioni che in seguito saranno descritte.

Il dinitroso perossido dell'amide succinica non è solubile in ammoniaca anche concentrata come risulta dal processo stesso della sua preparazione, però se si tratta con ammoniaca concentrata all'ebollizione esso finisce con lo sciogliersi e la sua soluzione per raffreddamento lascia depositare una sostanza in grandi prismi duri e giallognoli. Purificando questi cristalli con ripetute cristallizzazioni dall'acqua, in cui sono pochissimo solubili a freddo, si ottiene una sostanza bianca fusibile a 175° della formula $C^2H^4N^4O^2$ che è identica per le sue proprietà e per le sue reazioni all'acido amido fulminurico di Ehrenberg.

Dopo la separazione del composto $C^2H^4N^4O^2$ le acque madri sono lasciate in un largo cristallizzatore per parecchi giorni: per evaporazione spontanea della soluzione si depone un'altra sostanza cristallizzata, da cui, facendone il sale d'argento, cristallizzandolo dall'acqua bollente e poi demolendolo con idrogeno solforato si ha l'acido fulminurico di Liebig.

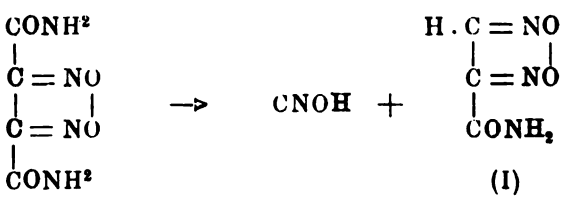
Le acque madri poi vengono diluite con acqua e portate all'ebollizione. Aggiungendo ora della barite e filtrando a caldo dopo avere eliminato l'eccesso di barite con acido carbonico cristallizza il sale di bario dell'acido β-isofulminurico di Scholvien in lamine madreperlacee che può purificarsi ripetendo parecchie volte la cristallizzazione dall'acqua, in cui è molto solubile a caldo pochissimo a freddo. Trattando la soluzione calda di questo sale di bario con nitrato mercuroso si ha il sale mercuroso che demolito con idrogeno solforato dà l'acido β-isofulminurico fondente a 195°.

Oltre a ciò l'A. ha posto fuor di dubbio la relazione che passa fra la sostanza $C^3H^4N^4O^2$ e l'acido β-isofulminurico. Infatti facendo agire la barite sulla soluzione calda del $C^3H^4N^4O^2$ si ha all'ebollizione sviluppo di ammoniaca e formazione quantitativa del sale di bario dell'acido β-isofulminurico. Così, mentre la sostanza $C^3H^4N^4O^2$ è stata posta da Ehrenberg in rapporto coll'acido fulminurico di Liebig e dal Nef in rapporto con l'acido isofulminurico di Ehrenberg, dietro le ricerche dell'A. resta dimostrato che essa invece è in rapporto con l'acido β-isofulminurico di Scholvien. Poichè adunque l'acido β-isofulminurico può essere considerato come un prodotto idrolitico della sostanza $C^3H^4N^4O^2$

$$C^3H^4N^4O^2 + H^2O = NH^3 + C^3H^3N^3O^3$$

i prodotti dell'azione a caldo dell'ammoniaca concentrata sul dinitroso perossido dell'amide succinica possono essere ridotti a due, l'acido fulminurico di Liebig e l'acido β-isofulminurico di Scholvien.

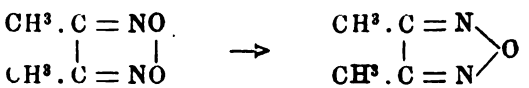
Per interpretare ora la loro formazione poichè da una sostanza a 4 atomi di carbonio si scende a sostanze a 3 atomi di carbonio è necessario ammettere che un atomo di carbonio si stacchi probabilmente sotto forma di ac. cianico. La più semplice formulazione del processo è la seguente:



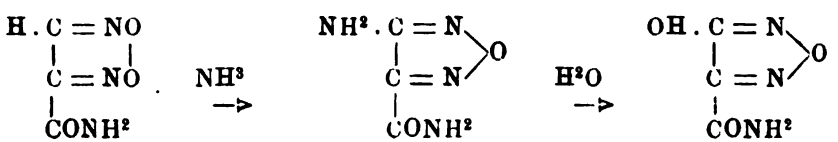
Difficilmente però il tipo (I) di costituzione può ascriversi ad alcuno dei due acidi fulminurici che si formano in questa reazione. Invero il dinitroso perossido dell'amide succinica è molto sensibile ai riducenti e già sospeso in acqua a leggero calore e in breve tempo viene completamente demolito dall'idrogeno solforato con formazione di prodotti il cui studio è ancora in corso: una sostanza quindi del tipo (I) dovrebbe per la presenza di un H metinico essere ancora più sensibile all'azione dell'idrogeno solforato, mentre tanto l'ac. fulminurico di Liebig quanto il β-isofulminurico in tutte le condizioni resistono all'azione di questo gas.

Probabilmente il tipo (I) è un prodotto intermedio della reazione prodotto instabile che per trasposizione intermolecolare dà origine a due isomeri più stabili. Ora, volendo tener conto delle vedute di Steiner e di Nef, appunto due sono le possibili trasformazioni ammissibili per tale composto contenente l'anello dei gliossim-perossidi.

Facendo agire l'ammoniaca concentrata sul dimetil-gliossim-perossido Wolf ha ottenuto il dimetil-furazano

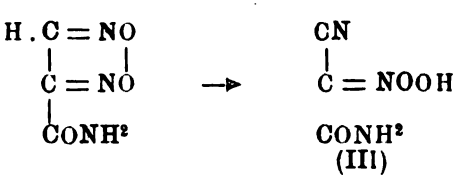


È quindi molto verosimile che nel caso del tipo (I) monosostituito possa aversi la seguente reazione



$(CHNO)^3$ $(C^3H^4N^4O^2)$ $(CHNO)^3$ (II)

D'altra parte per le proprietà note dell'anello gliossim-perossido può anche ammettersi un 2° modo di trasposizione



(III)

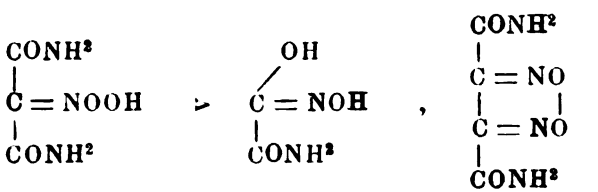
Il tipo (III) rappresenterebbe la costituzione dell'acido fulminurico di Liebig e questa genesi confermerebbe le vedute di Steiner che ha ottenuto il nitro-aceto-nitrile e il trinitro-aceto-nitrile da

questo acido; all'acido β-iso-fulminurico di Scholvien spetterebbe il tipo (II) di costituzione, contrariamente a quanto afferma il Nef che dà questa costituzione all'acido isofulminurico di Ehrenberg. Questo acido non compare fra i prodotti della reazione. Così pure le formule proposte dall'Ehrenberg per gli acidi fulminurici diventano insostenibili.

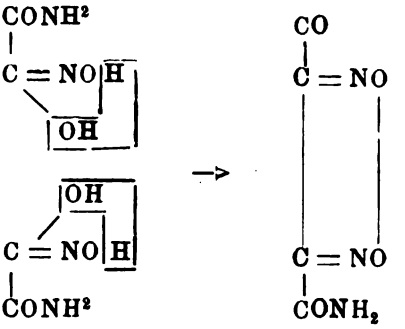
Resta a spiegare un altro fatto. Nell'azione dell'ammoniaca a caldo sul dinitroso perossido dell'amide succinica, si forma l'acido fulminurico, mentre si sa che Steiner facendo agire a moderato calore l'ac. solforico concentrato sull'ac. fulminurico ottenne un prodotto fondente a 216° che per le ricerche precedenti è stato dimostrato essere appunto il dinitroso perossido dell'amide succinica. Questa sostanza, adunque $(CNOH)^4$ per azione dell'ammoniaca dà l'acido fulminurico di Liebig $(CNOH)^3$: l'acido fulminurico per azione dell'acido solforico concentrato ridà origine alla medesima sostanza $(CNOH)^4$.

Per spiegare questo comportamento l'A. ricorda i risultati da lui ottenuti col Dott. Ferretti nell'azione dell'acido solforico concentrato sulla nitromalonamide, risultati che possono chiarire tali fenomeni e stabilire meglio la parentela fra nitro-malonamide e acido fulminurico.

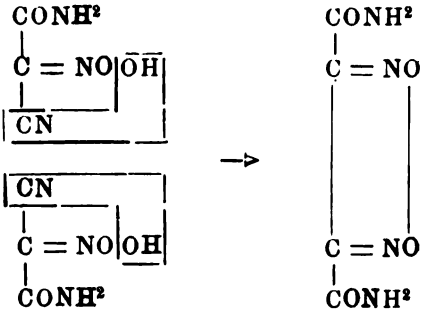
In questa reazione si ottenevano due prodotti, un acido idrossammico e il medesimo composto fondente a 216° ottenuto da Steiner ossia il dinitroso-perossido dell'amide succinica



Molto verosimilmente da due molecole d'ac. idrossammico in presenza d'acido solforico concentrato si eliminano due molecole d'acqua e si forma il dinitroso perossido



Analogamente può interpretarsi la formazione dell'anello gliossim-perossido nel caso dell'azione dell'acido solforico concentrato sull'ac. fulminurico

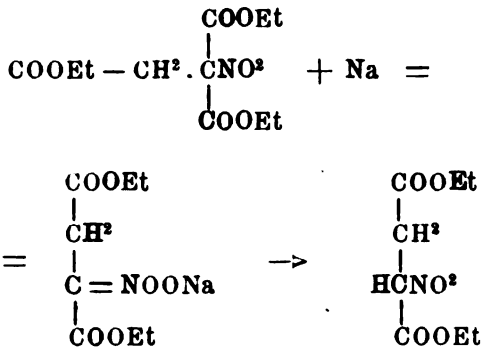


C. Ulpiani: *Per la sintesi dei nitro-eteri* — 3ª Nota.

In due note precedenti l'A. si è occupato della preparazione degli α-nitroeteri degli acidi monobasici: in questa nota descrive il metodo per preparare i nitroeteri degli acidi bibasici. Così l'etere etilico dell'acido nitrosuccinico è stato preparato per azione dell'etere bromo-acetico sul sale ammonico dell'etere nitromalonico e successiva decarbossilazione con alcoolato sodico, secondo l'equazione

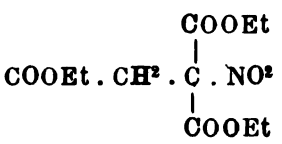
$$COOEt.CH^2Br + NH^4.C(COOEt)_2.NO^2 =$$

$$= NH^4Br + COOEt.CH^2.C(COOEt)_2.NO^2$$



1 mol. di sale ammonico dell'etere nitromalonico sciolta in poca acqua è messa a reagire con 1 mol. di etere bromo-acetico in un pallone con refrigerante a ricadere. La mescolanza è mantenuta all'ebollizione fino a che scompare affatto l'odore dell'etere bromo-acetico il che ordinariamente avviene dopo 24 ore di ebollizione. Il contenuto del pallone viene agitato con etere solforico in un imbuto a rubinetto e dopo aver separato le acque si lava la soluzione eterea prima con acqua ammoniacale poi con acqua distillata.

Distillando l'etere solforico si ottiene il prodotto di condensazione



che si purifica sciogliendolo in alcool e precipitandolo con acqua e si presenta come un olio denso, giallognolo, inodoro. È insolubile negli alcali, si decompone nella distillazione e non cristallizza. L'analisi dà però numeri che concordano con la formula data.

Per ottenere l'etere nitrosuccinico si scioglie in alcool questo prodotto di condensazione e si tratta con un equivalente di Na sciolto in alcool. Dopo 24 ore, la soluzione è messa a svaporare in un largo cristallizzatore.

Evaporato l'alcool si riprende il tutto con acqua. Tale soluzione acquosa è ora estratta con etere solforico in un imbuto a rubinetto fino a che l'etere estrae fin le ultime traccie di un olio azotato che è nella soluzione. A questo punto la soluzione acquosa che con-

tiene il sale sodico dell'etere nitrosuccinico è cautamente acidificata con acido cloridrico diluito: precipita così l'etere nitrosuccinico abbastanza puro per analisi e che si può del resto purificare fecendone il sale ammonico, che si ottiene cristallizzato in lamine madreperlacee.

Se sul prodotto che si ottiene dalla condensazione dell'etere bromoacetico col sale ammonico dell'etere nitromalonico, prodotto che è insolubile negli alcali diluiti, si fa agire l'ammoniaca acquosa concentrata (1 volume di etere per 2 vol. di ammoniaca), l'olio lentamente si scioglie e dopo 2 o tre giorni incominciano a depositarsi dei grossi cristalli cubici che si purificano per cristallizzazione dall'acqua, in cui sono abbastanza solubili a caldo, pochissimo a freddo. I dati analitici coincidono con le due formole

$$CONH^2.CH^2.\overset{\overset{CONH^2}{|}}{\underset{\underset{CONH^2}{|}}{C}}.NO \quad , \quad CONH^2.CH^2.\overset{\overset{CONH^2}{|}}{\underset{\underset{CONH^2}{|}}{C}}NHOH$$

Evidentemente l'ammoniaca concentrata non ha solamente trasformato i gruppi carbossietilici in gruppi amidici ma ha anche ridotto il gruppo nitro o in gruppo nitroso o in gruppo idrossilaminico.

Questo prodotto si scioglie rapidamente in una soluzione di solfuro ammonico. Abbandonando questa soluzione all'evaporazione spontanea e poi riprendendo con acqua e filtrando si ha un liquido che concentrato a consistenza sciropposa si rapprende in una massa cristallina. Questa nuova sostanza è solubilissima nell'acqua, solubile discretamente nell'alcool da cui può ricristallizzarsi. Non riduce il liquido di Foeling mentre l'altra sostanza lo riduce a caldo. Lo studio di questi due prodotti cristallini verrà in breve ultimato.

Il Presidente
E. PATERNO'

Il Segretario
I. BELLUCCI

Tip Failli.

RENDICONTI

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

4. Anno III 1905.

Seduta del 26 Febbraio 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

Sono proclamati soci i signori:

Cav. Felice Pigozzo, Cagliari;

Dott. Lino Vanzetti, Milano;

Pietro Cipolletti, Roma;

Manlio Lombardi, Roma.

È proposto a nuovo socio il Prof. Virgilio Ducceschi (Roma) dai soci Dott. Ulpiani e Bellucci.

Il socio Prof. E. Rimini propone che sieno attivate delle pratiche per lo scambio dei Rendiconti della Società Chimica di Roma con quelli di altre Società chimiche e scientifiche d'Italia.

La Società approva la proposta del socio Rimini ed il Presidente assicura che saranno subito iniziate le pratiche relative dalla Segreteria della Società.

Si fanno le seguenti comunicazioni scientifiche:

O. Angelucci: *Contributo alla costituzione del gruppo* N_2O_2 *dei pernitroso composti.*

L'A. per riduzione della pernitroso canfora con amalgama di alluminio in soluzione eterea ha ottenuto bornilamina e ammoniaca; in seguito ha realizzata la sintesi della pernitroso canfora facendo agire una soluzione di cloruro di nitrosile in cloroformio anidro sulla sodio canforossima. Colla soluzione cloroformica di cloruro di nitrosile sulla canforossima ha ottenuto in quantità teorica pernitroso canfora e cloridrato di canforossima.

Questi fatti sono in contraddizione colla formula di Scholl per questi composti

$$= C = N - NO_2$$

e nello stesso tempo confermano la formula C = N — O — NO dall'A. già sostenuta.

P. Bertolo e **G. Ranfaldi**. — *Sull'artemisone ed isoartemisone.*

Gli AA. hanno provato che il prodotto che era stato ottenuto da uno di essi per riscaldamento dell'artemisina con polvere di zinco ed acido acetico è un deidropinacone analogo al santonone ottenuto da Grassi dalla santonina. L'*artemisone*, come viene da essi chiamato, si scioglie a caldo negli idrati alcalini e gli acidi precipitano un isomero, l'*isoartemisone*.

L'artemisone e l'isoartemisone sono destrogiro il primo e levogiro il secondo, ma sembra non siano antipodi ottici perchè non è stato possibile ottenere il derivato racemico. La composizione di questi composti corrisponde alla formola $C_{30}H_{36}O_6$, contengono cioè un atomo di ossigeno in più del santonone.

G. Bruni ed **E. Tornari**: *Sui picrati ed altri prodotti di addizione di composti non saturi.*

Gli autori preparano i composti dell'indene, dell'isoapiolo e dell'isoapiolo di aneto con s.trinitrobenzolo e col cloruro di picrile, il composto del cloruro di picrile con l'isomiristicina, ed i picrati di tolano e di chinone.

E. Calvello: *Sulla determinazione quantitativa dell'ac. urico nelle orine col metodo di Arthand e Butte modificato da Gautrelet.*

L'A. prende in considerazione il metodo volumetrico di dosaggio dell'ac. urico nelle orine, ideato da Arthand e Butte e poi modificato da Gautrelet. Questo metodo si basa, come è noto, sulla precipitazione dell'acido urico delle orine allo stato di urato ramoso, mercè l'impiego di una soluzione empiricamente titolata di solfato di rame, adoperando come indicatore il ferrocianuro potassico.

L'A. mette in rilievo che in questo metodo esistono delle cause di inesattezze e propone di agire nel modo seguente: Da 20 cmc. dell'orina in esame si eliminano i fosfati col miscuglio ammonico-magnesiaco. Al filtrato si aggiunge la soluzione titolata di solfato

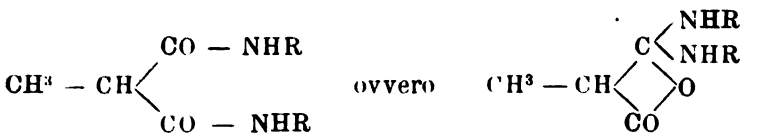
di rame, sospendendo l'aggiunta allorchè una goccia del liquido urinoso, sovrastante al precipitato di urato ramoso, non dà più la reazione con soluzione di ferrocianuro potassico, acido per acido acetico e non per acido cloridrico. L'acido acetico, all'opposto dell'acido cloridrico, non scioglie così l'urato ramoso, che potrebbe trovarsi in piccole quantità sospeso nel liquido prelevato per il saggio, e non trae in inganno circa il termine della reazione.

Con questa sua modificazione l'A. ha potuto infatti eseguire dosaggi volumetrici ben concordanti con quelli effettuati col metodo ponderale dell'Eschbaun.

E. Comanducci e **R. Lobello**: *Azione dell'etere isosuccinico sopra anilina, p-toluidina e p-ammidofenoli.*

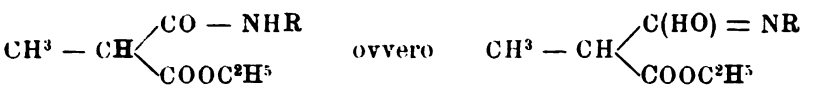
Gli AA. hanno studiato l'azione dell'acido isosuccinico (sotto la forma più stabile dell'etere dietilico) sopra l'anilina, p-toluidina e p-ammidofenoli.

Hanno così ottenuto delle diammidi (con anilina, p-toluidina, p-amidofenolo, p-anisidina, p-fenetidina) della formola generale:



con più probabilità per la formola simmetrica data la stabilità di queste diammidi di fronte alla potassa.

Hanno inoltre preparato i corrispondenti acidi ammici ed eteri ammici della formola:



ai quali forse spetta la formola enolica poichè essi danno in soluzione alcoolica una soluzione violetta più o meno intensa col cloruro ferrico.

Ernesto Pannain: *Elettrolisi delle imidi.*

L'A. dopo un rapido sguardo ai diversi tipi di elettrolisi che

avvengono per i composti e specialmente per gli acidi organici, fa notare come ancora non si sia ottenuto alcun risultato con l'elettrolisi delle imidi.

Il Wems elettrolizzando il sale sodico della ftalimide ed il sale mercurico della succinimide non ottenne l'accoppiamento degli anioni: il metallo venne trasportato al catodo mentre all'anodo si separò l'imide inalterata.

L'A. ha sottoposto ad elettrolisi i sali alcalini delle imidi e per quanto non abbia potuto ottenere neppure esso l'accoppiamento degli anioni, ha notato, al contrario di Wems, che l'imide che si separa all'anodo, non rimane inalterata, ma subisce un completo processo di idrolisi, trasformandosi nell'acido corrispondente.

Così elettrolizzando in ambiente alcalino il sale potassico della ftalimide si sviluppa ammoniaca e si separa il sale monopotassico dell'acido ftalico; parimenti col sale potassico della succinimide si ha sviluppo di NH^3 e dopo molte ore separazione di acido succinico.

Nelle condizioni in cui ha sperimentato l'A. si ha adunque con l'azione della corrente elettrica sulle imidi un processo di idrolisi. L'imide si trasforma dapprima nell'amido acido corrispondente:

$$R\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH + H^2O = R\begin{matrix}COOH\\CONH^2\end{matrix}$$

e quindi nel sale monoammonico dell'acido bibasico:

$$R\begin{matrix}COOH\\CONH^2\end{matrix} + H^2O = R\begin{matrix}COOH\\COONH^4\end{matrix}$$

il quale con la corrente elettrica si scinde in ammoniaca che si sviluppa al polo negativo e nell'acido che si separa al polo positivo.

L'A. si riserva di comunicare in seguito altre esperienze le quali fanno ritenere che non solo le imidi, ma anche le amidi ed i nitrili, in ambiente alcalino, vengono idrolizzati per l'azione della c rrente elettrica.

A. Quartaroli: *Sull'equilibrio chimico di alcune basi messe simultaneamente in contatto con acido fosforico.*

L'A. così riassume i risultati delle sue ricerche:

Saturando una molecola di acido fosforico con un equivalente di calce (o di barite) e due equivalenti di soda (o potassa) non precipitano i $^2/_3$ dell'acido fosforico impiegato e non si formano i sali doppi $Ca^3Na^6(PO^4)^4$ o $Ba^3Na^6(PO^4)^4$ come afferma Berthelot, ma precipita appena $^1/_3$ dell'acido fosforico sotto forma di fosfati tri- e tetrabasici. In soluzione restano quindi $^2/_3$ dell'acido fosforico in forma di fosfato tribasico e bibasico. Quindi le basi che si aggiungono in quantità equivalente all'acido fosforico si distribuiscono inegualmente nella soluzione e nel precipitato, essendo questo ultimo costituito in parte di fosfati tetrabasici ed in compenso la soluzione contenendo in parte fosfati tribasici. Un'eccezione si ha lasciando a sè lungo tempo la soluzione di acido fosforico più un equivalente di barite e uno di soda: in questo caso passa effettivamente allo stato insolubile una porzione di soda (1 atomo di Na per uno di Ba) però in porzione assai minore di quella calcolata da Berthelot e precipita pure una maggiore quantità di ac. fosforico (un po' meno di metà) per quanto sempre minore dei $^2/_3$ previsto dal detto Autore.

Saturando 1 molec. di ac. fosforico con 1 equiv. di calce (o di barite) e 1 equiv. di soda (o potassa) non si ha menomamente neanche in questo caso la precipitazione dei $^2/_3$ dell'ac. fosforico e la formazione dei soliti fosfati doppi insolubili contenenti quantità equivalenti di calce o soda. Anche qui si ha la distribuzione disuguale delle basi nel precipitato e nella soluzione; in questa infatti vi sono fosfati mono e bibasici, in quello bi e tribasici ed in qualche caso anche tetrabasici.

Finalmente la magnesia ha un comportamento diverso dalla calce e dalla barite e che varia anche notevolmente coll'alcali aggiunto, infatti aggiungendo per es.: ad 1 molec. di ac. fosforico 1 equiv. di magnesio e due di sodio precipita solo magnesio, invece aggiungendo due di potassio viene trascinato allo stato insolubile anche porzione di questo alcale.

Aggiungendo poi 1 solo equivalente di sodio o di potassio al fosfato monomagnesiaco, l'ac. fosforico precipitato è molto minore

che negli altri casi (circa $^1/_6$ della quantità tolale) e perciò considerando che il fosfato bimagnesiaco è al pari del bicalcico pochissimo solubile e che l'alcali aggiunto sarebbe sufficiente a precipitarlo, è probabile che ciò debba attribuirsi a fosfati doppi solubili

Il Presidente — E. PATERNO'

Il Segretario — I. BELLUCCI

Tip. Failli.

RENDICONTI

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 5. Anno III 1905.

Seduta del 12 Marzo 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

È proclamato socio il Prof. Virgilio Ducceschi, Roma.

Si fanno le seguenti comunicazioni scientifiche:

N. Parravano: *Su alcuni bicromati complessi.*

Dell'acido dicromico si conoscono soltanto i sali alcalini, gli alcalino-terrosi, e quelli di Ag, Pb e Cu. Si è sempre tentato di ottenere altri bicromati, ma inutilmente. Solo in qualche caso si sono avuti dei liquidi che, per un atomo di metallo, ne contengono due di cromo; ma da questi liquidi, concentrandoli, non si sono avute che masse gommose o sali basici.

Per spiegare le difficoltà che finora hanno resa impossibile la preparazione dei bicromati, molto recentemente sono state svolte delle considerazioni teoriche, in base alle quali si è creduto di poter stabilire le condizioni in cui bisogna operare per ottenerli. Però finora non si conoscono risultati sperimentali di ricerche stabilite in base a queste deduzioni teoriche.

L'A. ha ripreso lo studio di tali composti, ed è riuscito ad ottenerli sotto forma di composti complessi.

L'A. è partito dal concetto che le difficoltà sperimentali, non ancora superate, derivino dal debole carattere acido dell'acido dicromico, e dal debole carattere basico dei rispettivi metalli; e che perciò, qualora fosse stato possibile rinforzare in qualche modo il carattere basico del metallo, si sarebbe semplificata di molto la preparazione di questi composti, e se ne sarebbe quindi resa possibile l'esistenza.

Per rinforzare le proprietà basiche del metallo, l'A. ha provocato la formazione di cationi complessi con NH_3, e con le basi organiche.

Con l'ammoniaca ha ottenuto dei bicromati di tipo neutro; ma questi non sono stabili in soluzione acquosa. Essi si decompongono rapidamente dando un sale basico insolubile, mentre il liquido sovrastante si colora in giallo.

Per avere dei composti stabili in soluzione, l'A. è ricorso alle basi organiche, e, fra queste, quella che più si è dimostrata adatta allo scopo è stata la piridina. Mescolando a freddo soluzioni equimolecolari, il più possibilmente concentrate, di solfato metallico e bicromato alcalino, e poi aggiungendo piridina, l'A. ha ottenuto per il Mn un cromato manganico di tipo neutro, e per Zn, Cd, Co, Ni dei bicromati pure di tipo neutro, sotto forma di polveri microcristalline di color giallo o marrone.

I composti ottenuti sono solubili nell'acqua più a caldo che a freddo. Nelle soluzioni dei sali di Mn, Zn e Cd, tutti i reattivi svelano la presenza di questi metalli, mentre che nelle soluzioni dei sali di Ni e Co non tutti i reattivi ne dànno le reazioni.

L'A. fa notare che il comportamento di questi sali è in perfetto accordo con la moderna teoria dell'elettro-affinità. Secondo questa teoria la solubilità dei sali ad anione comune deve crescere col crescere dell'elettro-affinità del metallo; ed infatti nella serie di sali su indicata, in cui l'elettro-affinità dei metalli cresce da Ni a Zn, anche la solubilità cresce dal sale di Ni a quello di Zn. Di più, la tendenza alla formazione complessa, e quindi la stabilità dei complessi che si originano, deve crescere col diminuire dell'elettro-affinità: ed infatti il sale di zinco dà a freddo una soluzione limpida in cui lo Zn è rivelato da tutti i suoi reattivi, ma questa soluzione si intorbida col calore, perchè si separa idrato di zinco: invece il sale di cadmio dà una soluzione, in cui è ben vero che tutti i reattivi dànno la reazioni di questo metallo, ma la soluzione non si intorbida se viene scaldata; infine i sali di cobalto e di nichel dànno soluzioni che possono essere bollite a lungo senza che si alterino, ed in esse non tutti i reattivi dànno le reazioni caratteristiche del cobalto e del nichel. Come si vede l'aumento di stabilità è nettissimo dal sale di zinco a quello di nichel, mentre l'elettro-affinità diminuisce dallo zinco al nichel.

L'A. continua sotto altri punti di vista, lo studio di questi composti.

A. Peratoner ed **A. Tamburello**: *Ossipiridine dall'acido piromeconico e dal maltolo.*

Gli AA. avendo dimostrato l'anno scorso la completa analogia nel comportamento chimico fra il *maltolo* (identico alla *laricina* di Stenhouse) e l'acido piromeconico, considerarono anche la prima sostanza come derivato del pirone e le attribuirono, in base alle determinazioni dei prodotti di scissione alcalina, la struttura di un 2.metil-3.ossipirone,

$$\begin{array}{l} HC - O - C.CH_3 \\ \| \qquad\quad \| \\ HC - CO - C.OH \end{array}$$

Accennarono inoltre che una riconferma del carattere piro-nico si aveva, secondo saggi preliminari, dalla trasformazione del maltolo in derivato dell'ossipiridina per azione dell'ammoniaca.

Avendo esaurito il prodotto, le esperienze decisive non poterono farsi che dopo l'estate, stagione propizia per il taglio dei larici; procedettero quindi a nuove estrazioni di rilevante quantità di corteccie adatte, dalle quali però non ebbero mai più dell'1 per mille di sostanza pura

È noto che tanto l'acido piromeconico [1] quanto il maltolo [2] composti con ossidrile libero, restano indifferenti all'azione dell'ammoniaca all'ebollizione scostandosi così da tutti gli altri derivati del pirone pei quali la trasformazione in piridoni per opera del detto reattivo è generale e caratteristica. Sospettando che l'ossidrile libero potesse avere una speciale influenza al riguardo, gli AA. hanno impiegato gli eteri alchilici delle due sostanze, i quali, soppresso il carattere fenolico, si avvicinano per la loro natura chimica più agli idrocarburi. La reazione con l'ammoniaca avviene allora con somma facilità alla temperatura del bagno-maria. Essa viene espressa dal seguente schema:

$$\begin{array}{l} HC - O - C.X \\ \| \qquad\quad \| \\ HC - CO - C.OAlk \end{array} + NH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} H.C - NH - C.X \\ \| \qquad\quad \| \\ HC \quad CO - C.OAlk \end{array}$$

$$X = H \quad \text{oppure} \quad CH_3$$

(1) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm., *19*, 18, e Ost., Journal f. prak. Chem., *19*, 185.
(2) Kiliani e Bazlen., Berich., *27*, 3115.

3.Metossil-4.ossipiridina $C_6H_7O_2N + 3H_2O$, Dall'etere metilpiromeconico per riscaldamento con ammoniaca acquosa, per due ore. Aghetti splendenti dall'acqua con p. f. 114°.

Contiene 3 mol. di acqua di cristallizzazione che si perde assieme allo splendore per soggiorno nella stufa a 100°. Deacquificato fonde a 173°. Sublima inalterato nel vuoto verso 200°. Colora il cloruro ferrico in giallo intenso.

3.Etossil-4.ossipiridina $C_7H_9O_2N + H_2O$. — Dall'etere etilpiromeconico e ammoniaca a bagno-maria per due ore.

Cristalli tabulari, duri riuniti a rosette (dall'acqua) contenenti 1 molecola d'acqua di cristallizzazione e fondenti a 112-113° quando sono riscaldati rapidamente. A 100° l'acqua è eliminata elevandosi il p. f. a 135°-136°. Sublima bene anche esso. Colora il cloruro ferrico in giallo.

Entrambe le sostanze, riscaldate a ricadere con HJ, forniscono la

3.4-Diossipiridina sotto forma di iodidrato. Questa è identica all'acido *pirocomenamico* che Ost ottenne dall'acido diossipicolinico (comenamico) per eliminazione del carbossile [1]. Caratteristica è l'intensa colorazione violetta che dà coi sali ferrici.

2.Metil-3.metossil-4.ossipiridina $C_7H_9O_2N$. — Dall'etere metilico del maltolo ed ammoniaca analogamente ai composti precedenti; essendo inquinata da un po' di resina nerastra va cristallizzata più volte e poi sublimata nel vuoto. Come solvente conviene l'acetone, ma anche lo xilolo si presta alquanto. Aghetti splendenti con p. f. 149°. Colora il cloruro ferrico in giallo intenso.

2.Metil-3.4.diossipiridina $C_6H_7O_2N$. — Dal composto precedente con HJ all'ebollizione, svaporando infine a secco e decomponendo il jodidrato con acetato ammonico. Cristallizza dall'acqua in aghetti splendenti che cominciano a decomporsi verso 265°.

Poco percloruro di ferro colora la soluzione in rosso intenso, maggiore quantità in violetto ametista, ed un eccesso del reattivo in azzurro indaco.

Derivato monoacetilico. — Dal prodotto precedente ed anidride acetica anche usata in grande eccesso. Aghetti duri splendenti dall'acetone, con p. f. 204-205°. Non colora il cloruro ferrico. L'ossidrile eterificato evidentemente è quello in posizione 3, nè deve

(1) Journal f. prak. Chem., 27, 271.

méravigliare l'indifferenza dell'altro in 4 essendo noto che il γ piridone e, come gli AA. hanno trovato, ancora altri derivati di questa sostanza che presenta tautomeria, resistono all'azione eterificante dell'anidride acetica e del cloruro di acetile.

Quindi il Presidente Prof. Paternò tiene una conferenza di cui qui diamo un sunto.

E. Paternò: *Sull'ossigeno tetravalente e sopra una nuova classe di composti dell'ossonio.*

L'A. comincia la conferenza con un rapido sguardo alla storia della dottrina dell'atomicità o valenza degli atomi. Questa nozione, egli dice, che è diretta conseguenza delle formole molecolari dei composti chimici, non fu purtuttavia introdotta nella scienza che per una lenta evoluzione.

Dalla ipotesi dualistica del Berzelius si venne alla teoria dei radicali, che ebbe la sua base sperimentale nei classici lavori di Liebig e Wöhler sull'essenza di mandorle amare, e di Bunsen sul cacodile. Lo studio della glicerina e della serie allilica fatto dal Berthelot, e la scoperta dei glicoli per opera del Wurtz, mostrò che in tali sostanze i radicali sono bi e trivalenti, ed il Prof. Cannizzaro dall'analogia dei sali mercurici con quelli dell'etilene e del propilene distingueva i radicali metallici in monoatomici e biatomici. Dall'altro lato la scoperta dell'acido tricloroacetico dando l'ultimo colpo alle idee dualistiche del Berzelius, portava il Dumas al concetto dei tipi che ebbe rapidissimo e fortunato sviluppo per opera di Laurent, Gerhardt, Williamson, Frankland ed altri, ed era completato dalla scoperta delle ammine fatta da Wurtz e da Hofmann. Ma Liebig mostrava che l'acido fulminico aveva la stessa composizione del cianico, e dopo questi, numerosi casi d'isomeria venivano notati nei composti organici, per spiegare i quali la teoria dei tipi e quella dei radicali si mostravano insufficienti. Da ciò la necessità di ricorrere alla diversità della struttura molecolare, al diverso aggruppamento degli atomi nella molecola. L'inizio di questa vera rivoluzione chimica, che è stata tanto feconda, è dovuto al Kekulé, il quale nella sua celebre memoria « Sulla costituzione e la metamorfosi delle sostanze organiche e sulla natura chimica del carbonio » gettava stabilmente le basi della teoria della valenza degli atomi e della struttura dei composti organici, basata

essenzialmente sulla tetravalenza dell'atomo del carbonio. Ma doveva sorgere, e venne quasi subito in discussione, la questione se la valenza o atomicità degli atomi fosse costante o variabile.

Il Prof. Paternò espone nei suoi particolari la polemica che ebbe luogo nel 1864 fra il Naquet ed il Kekulé, e fà rilevare come i fatti posteriori abbiano mostrato che il Naquet fosse più vicino alla verità, perchè oggi nessuno può più mettere in dubbio che lo stesso elemento possa assumere valenze diverse in condizioni varie. Oggi nessuno nega che il fosforo p. es. possa funzionare da tri o da pentavalente, e nessuno è certamente disposto ad accogliere l'opinione del Kekulé che il pentacloruro sia un composto essenzialmente diverso dal tricloruro, cioè sia un composto molecolare di PCl_3 e Cl_2 come nessuno dietro le esperienze di Paternò e Peratoner può negare che il trijoduro di potassio KI_3 sia un composto dello stesso ordine del KI.

Dopo questo rapido cenno, l'A. viene subito ad occuparsi della tetravalenza dell'ossigeno. Fu il Naquet il primo che nel 1864 dalle analogie con lo solfo, il selenio ed il tellurio, dei quali erano stati preparati i tetracloruri, dedusse che l'ossigeno ordinariamente bivalente, doveva avere una valenza massima eguale a quattro. Ma nessuna conferma sperimentalmente ebbe per alcuni anni questa ipotesi, e mentre la nozione della valenza variabile andava sempre acquistando più credito con gli studi dei composti PCl_3Br_4, PCl_6I , PCl_3Br_8 ottenuti da Michaelis, con lo ioduro $N(CH_3)_4I_5$ ottenuto da Weltzier, e si andava concretando la cognizione delle forme limiti di combinazioni con la preparazione dei vari composti alogenici del tungsteno, dell'uranio, del cromo, del molibdeno, tranne di un tentativo del Wurtz per spiegare l'accumularsi di numerose molecole di acqua di cristallizzazione in un sale, nessuno sino al 1888 ricorse più all'ipotesi dell'ossigeno tetravalente. Nel 1888 Heyes (Phil. Mag., 1888, 25, 22) ammise l'ossigeno tetravalente per spiegare la formazione ed il comportamento di taluni perossidi, e Meldola (Ph. Mag., 26, 403) dall'altro lato lo ammise nell'azoβnaftol, e spiegò con l'ossigeno tetravalente la isomeria fra il glicol e l'idrato di ossido di etilene scrivendo per quest'ultimo la formola $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O < \begin{matrix} OH \\ \\ H \end{matrix}$. Nel frattempo altri fatti

andavano raccogliendosi che furono poco dopo utilizzati per dare fondamento a tale dottrina. Così Friedel descriveva un composto dell'etere metilico con acido cloridrico, Baeyer e Fischer prepararono il composto di fluoresceina e acido solforico, e quello di orcinftaleina ed acido cloridrico, Claisen e Ponder ottenevano la combinazione del dibenzalacetone con acido cloridrico, Wallach i composti di cineol con idracidi, e Perkin una serie di combinazioni saline delle materie coloranti derivate dalla quercitrina.

Ma la questione della tetravalenza dell'ossigeno, o delle sue proprietà basiche come è stata detta da altri, entrò nel periodo risolutivo nel 1899 con le ricerche di Collie e Tickle (Iournal of the Chem. Soc., t. 75, pag. 710).

Il Prof. Paternò espone la genesi ed i risultati di questo lavoro e mostra tutta l'importanza del composto del dimetilpirone con l'acido cloridrico, specialmente per la sua stabilità; accenna alle ricerche di Kehrmann sulle sostanze osaziniche, a quelle di Willstätter e Igloner sulle combinazioni dell'acido ipocloroso con le ammine terziarie, a quelle di Hewitt sui sali di ossonio, ed anche a quelle di Iüttner sul composto di HCl con l'ossido di etile, per fermarsi al classico lavoro di Baeyer e Villiger, esponendo le varie classi di composti da questi chimici esaminati e mostrando l'importanza dei reattivi introdotti quasi come metodo diagnostico dell'ossigeno basico.

Esamina in seguito le considerazioni di Brühl (B. 1895, 2847, 2866) che vengono a confermare con argomenti tratti dalla fisicochimica l'ipotesi dell'esistenza dell'ossigeno tetravalente ed il notevole lavoro di Walden (B. 34, 4185) sul composto dell'acido cloridrico col dimetilpirone. Accenna al lavoro di Cohen (B. 35, p. 2673), e di Koblukoff (Zeitschr. phys. chem., 1889, 429) e conchiude dicendo che la nozione della tetravalenza dell'ossigeno deve ormai considerarsi come stabilita sopra solide basi, e merita tutta l'attenzione dei chimici.

Non dimentica il Prof. Paternò di accennare al lavoro di Werner sulla costituzione dei sali di ossonio (Annalen, t. 322, p. 296, 1902) ed alle ipotesi sulle valenze secondarie, e passa pure in rapido esame i lavori di Rosenheim con Stellmann, Loevenstamm, Singer e Levy (B. 34, 3377; 35, 1115; 36, 1833; 37, 3662); esamina i lavori di Vörlander (B. 36, 1470 e 3528; 37, 1644 e 3364) e di

Strauss (B. 37, 3277) che tendono a combattere l'ipotesi dell'ossigeno tetravalente, ma non ostante le obiezioni ed i dubbi che sono stati elevati o possono ancora elevarsi, egli crede che la dottrina dell'ossigeno tetravalente sia destinata a rendere dei notevoli servigi allo sviluppo della chimica.

Passando ad esaminare questa ipotesi da un punto di vista più generale, nota come i composti di ossonio che finora sono stati presi in considerazione sono costituiti in modo che all'atomo di ossigeno originariamente bivalente vengono a collegarsi i due joni di un acido o di un sale, o altrimenti due residui monovalenti che risultano dallo spezzamento di una molecola satura: ma evidentemente, egli dice, un'altra classe esiste di composti di ossonio nei quali è contenuto un gruppo di due atomi di ossigeno tetravalente, fra loro collegati e scambiantisi una sola valenza come è indicato dallo schema

$$\begin{array}{l} >O- \\ \quad | \\ >O- \end{array}$$

Corpi appartenenti a questo tipo sono assai probabilmente tutti quelli nei quali due molecole del composto ossigenato si uniscono con una sola molecola del composto che si ionizza. A tale nuova classe di composti di ossonio debbono riferirsi nel campo della chimica inorganica i composti del tipo di quelli esaminati da Schiff e Sestini (Gazz. XV) e da Rüdorff (B. 1885, 86, 88) della composizione $2As_2O_3 . KI$, e nella chimica organica p. es. il bromuro di ossido d'etilene descritto da Wurtz $C_2H_4O . Br$, per i quali deve scriversi la formola

$$\begin{array}{l} AsO \\ AsO \end{array}\!\!> OK \quad \begin{array}{l} | \\ | \end{array} \quad \begin{array}{l} AsO \\ AsO \end{array}\!\!> OI \qquad e \qquad \begin{array}{l} C_2H_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!> OBr \quad \begin{array}{l} | \\ | \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!> OBr$$

formola del resto che già Archibald e Mc. Intosh hanno assegnato al composto di 2 mol. di acetone con una di acido jodididrico (Iournal of the Ch. Society, vol. 85, p. 919 1904).

L'ipotesi dell'ossigeno tetravalente adunque sviluppata in tutti

i sensi potrà servire tanto nel campo della chimica inorganica quanto in quello della chimica organica a spiegare molti fatti, a chiarire la costituzione di molti composti e specialmente ad interpretare la esistenza di molti polimeri. L'anidride arseniosa per es potrà benissimo scriversi:

$$\begin{matrix} AsO \\ AsO \end{matrix} > O = O < \begin{matrix} AsO \\ AsO \end{matrix}$$

e ciò serve anche a spiegare la facilità con la quale si somma con KI.

Forse non pochi dei polimeri dei composti organici ossigenati trovano più razionale interpretazione ammettendo l'ossigeno tetravalente.

Merita adunque questa ipotesi tutta l'attenzione dei chimici perchè con dati sperimentali si stabilisca fino a qual punto essa possa utilizzarsi.

Nè meno promettente si presenta allo studioso il problema della polivalenza di molti altri elementi. Non è il caso d'ingolfarsi in congetture, ma è ormai fuori di dubbio che i corpi alogeni funzionano assai più spesso di quello che si creda da trivalenti o anche da pentavalenti. Ora merita di essere con attente indagini ricercato se un elemento quando assume una valenza diversa dall'ordinaria conserva inalterato il suo comportamento chimico e non è improbabile che si possa trovare, nella diversità della valenza manifestata da uno stesso elemento, la diversità del comportamento chimico di talune sostanze che si presentano sotto forme diverse non spiegabili con le ordinarie formole di struttura.

Dopo un lungo periodo nel quale i chimici si sono sforzati a stabilire le formole di struttura in base al criterio della invariabilità della valenza, oggi siamo entrati in un periodo con tendenza opposta. Anche contro questa tendenza bisogna premunirsi, perchè fintantochè l'ipotesi della valenza degli atomi non sarà sostituita da altra più conforme al rapido progredire delle idee sulla costituzione della materia, non giova lasciarsi trascinare oltre misura nello stabilire le forme limiti di combinazione, trascurando ogni altra considerazione sulla natura dell'affinità chimica.

Il Prof. Paternò come esempio di questa eccessiva tendenza ne sceglie uno dei più recenti, citando il lavoro di Archibald e

Mc. Intosh (J. of the Ch. Society, t. 85, pag. 919), i quali spiegano i composti da loro ottenuti di 2 mol. di acetone con 5HCl, e di ossido di etile con 5HCl ammettendo nel primo per l'ossigeno la valenza otto, e nel secondo quella dodici. Ora, egli dice, per quanto nelle considerazioni sulla intima struttura dei composti chimici sia desiderabile tenersi lontano dalle facili ipotesi di composti molecolari, di sali doppi e complessi ecc. ecc., non deve nemmeno dimenticarsi che quando si tratta di composti ottenuti in condizioni affatto speciali, stabili soltanto a bassissime temperature e sotto forma solida e cristallina, la cui stabilità è per lo meno dubbia sotto forma liquida o in soluzione, è cosa troppo ardita volerne trarre delle conseguenze sulla valenza degli atomi. Nella formazione dei cristalli evidentemente sono da considerarsi altre forze che non sieno quelle sole dell'affinità chimica, mentre la valenza è carattere dipendente essenzialmente dall'affinità. E così come non sarebbe giustificato di basare la forma limite degli elementi dalla esistenza dell'idrato di cloro, o dalla formola dagli allumi a 24 molecole di acqua, così non può, nello stato attuale, dai composti di Archibald e Mc. Intosh nulla dedursi sulla valenza dell'ossigeno. Fra tali corpi ed il composto di HCl e dimetilpirone di Collie e Tickle la differenza è troppo notevole.

Ponendo termine alla conferenza il Prof. Paternò rileva che da quanto ha esposto risulta che i composti dell'ossonio finora presi in esame, possono riunirsi in quattro gruppi distinti. Quello cioè del tipo del composto di Friedel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>O<\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$, quello dei perossidi p. es. $\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}>O=O$, nei quali un solo atomo di ossigeno funziona da tetravalente, e quelli del tipo dell'anidride arseniosa $\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix}>O=O<\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix}$ e del bromuro di ossido di etilene $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{O}-\underset{Br}{O}<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$ su quali egli attira particolarmente l'attenzione.

Il Presidente
E. PATERNO'

Il Segretario
I. BELLUCCI

Tip Failli.

RENDICONTI
DELLA
SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 6. **Anno III** **1905.**

Seduta del 26 Marzo 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

Il Presidente comunica alla Società una lettera del Prof. Ferreira de Silva di Porto con la quale questi chiede il cambio dei Rendiconti della Società Chimica di Roma con una sua rivista di Chimica pura e applicata.

Si approva questo cambio.

È proposto a nuovo socio il Dott. Domenico Galeati dai Professori Garelli e Rimini.

Domanda la parola il Dott. Rimini, il quale richiamando la discussione avvenuta l'anno scorso in seno alla Società, relativa alla tutela degli interessi professionali dei soci, dice che se la Società ha creduto allora non conveniente di rendersi strumento di interessi meramente professionali e personali, non potrà negare la sua azione per la tutela di interessi generali della classe dei chimici che riflettono l'indirizzo scientifico ed il progresso degli studi chimici, pel modo specialmente come è spesso provveduto a a molte cattedre di chimica speciale. Presenta all'uopo un ordine del giorno.

Dopo breve discussione alla quale prendono parte il Prof. Cannizzaro, il Prof. Balbiano, il Prof. Paternò ed il Prof. Ulpiani, si delibera di nominare una commissione che si occupi dell'argomento, la quale rimane composta dei soci Rimini, Balbiano ed Ulpiani.

Si fanno le seguenti comunicazioni scientifiche:

Giuseppe Barbieri: *Titolazione dei nitriti per mezzo dei sali cerici.*

L'A. ha osservato che le soluzioni dei sali cerici giallo-aranciate si scolorano tosto per aggiunta di un nitrito. Evidentemente

il nitrito viene ossidato a nitrato dal sale cerico che si riduce a ceroso. Sperimentando con solfato cerico e nitrito di potassio ha trovato che ad una molecola di KNO_2 corrispondono due molecole di $Ce(SO_4)_2$ e quindi la reazione che avviene fra detti sali si può rappresentare con l'eguaglianza:

$$2Ce^{IV}(SO_4)_2 + KNO_2 + H_2O = C_2'''(SO_4)_3 + KNO_3 + H_2SO_4$$

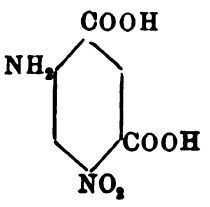
La reazione è quantitativa e, a differenza dell'ossidazione dell'acido nitroso con permanganato di potassio (Lunge, Berichte, X, 1071), avviene completamente e rapidamente a freddo. Si può applicarla alla titolazione dei nitriti applicando una soluzione cerica titolata per via jodometrica o col metodo V. Knorre (Z. f. angew. Ch. 1897, 717). La scomparsa del colore giallo segna la fine della reazione. Si hanno risultati più sicuri ossidando i nitriti con solfato cerico in eccesso e determinando poi l'eccesso mediante aggiunta di joduro di potassio e titolazione del jodio messo in libertà. La presenza di nitrati anche in quantità rilevanti non influisce punto sulla reazione. D'altra parte non è necessario che il solfato cerico sia puro cioè esente da lantanio, praseodimio, neodimio giacchè, com'è noto, questi elementi danno sali di una sola forma (MX_3) che non possono nè ossidare i nitriti nè liberare jodio dagli joduri come i sali del cerio tetravalente.

Da esperienze in corso risulta che anche i sali d'idrossilammina e d'idrazina riducono a freddo i sali cerici.

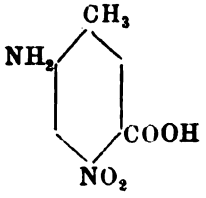
G. Errera e **R. Maltese**: *Sull'ossidazione del 4.6-nitroamino-1.3-metaxilene.*

La ossidazione con permanganato potassico del 4.6-nitrobiacetilamino-1.3-metaxilene dà origine ad un miscuglio complesso costituito dall'acido 4.6-nitroamino-1.3-isoftalico, da due acidi 4.6-nitroamino-1.3-metatoluici isomeri, e dai loro derivati monoacetilici

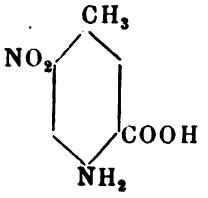
La formula di struttura dell'acido nitroamino-isoftalico risulta senza ambiguità da quella della nitroxilidina da cui deriva, ed è



Ai due acidi nitroaminometatoluici non si possono evidentemente attribuire che le formule:

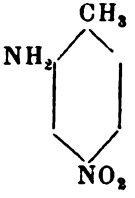


I



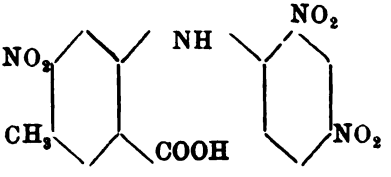
II

Ora l'uno di essi, e precisamente quello che fonde a 235°, riscaldato con acido solforico alla temperatura di 200° circa perde una molecola di anidride carbonica e si trasforma nella nitrotoluidina

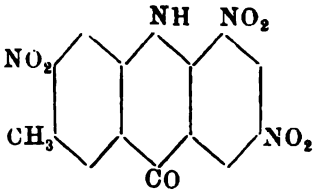


La sua formula di struttura non può essere quindi che la I.

All'altro acido p. f. 239°-240° rimane quindi la formula II. La prova diretta della sua costituzione fu data, non come per il primo, poichè la eliminazione di anidride carbonica è accompagnata da decomposizione completa della sostanza, ma nel modo seguente. L'acido si condensa facilmente colla clorodinitrobenzina (1.2.4) per dare origine ad un acido -metadinitrofenilamino-6-nitro-1-3-metatoluico.



Da questo per riscaldamento con acido solforico concentrato si elimina una molecola d'acqua e si forma il 2.4.6-trinitro-7-metilacridone



E siccome la eliminazione d'acqua e la formazione del n intermedio possono avvenire soltanto se il gruppo amidico o la posizione orto rispetto al carbossile, rimane dimostrato che l p. f. 239°-240° possiede la struttura indicata dalla formula I

Oltre la preparazione dei composti sopraindicati e di loro derivati, gli A. operano la riduzione con stagno ed cloridrico dell'acido nitroaminoisoftalico colla speranza di ott il corrispondente acido diaminoisoftalico. Invece, come fu oss in casi analoghi, si elimina anidride carbonica e risulta so con buon rendimento, del cloridrato di metafenilendiamina.

Gli A. si propongono di giungere allo scopo ultimo de lavoro, cioè alla preparazione di un acido resorcindicarbonic tendo dai prodotti di ossidazione del 6-nitro-1.3-xilenol(4).

G. Errera: *Formazione rimarchevole di un etere*

Collo scopo di giungere, partendo dall'acido naftalico, composto analogo al dichetoidrindene, l'A. ha riscaldato con so miscuglio di naftalato di metile (preparato con ottimo rendi sbattendo con solfato di metile una soluzione potassica di ac ftalico) e di etere acetico in eccesso.

La reazione procede però in modo affatto diverso da avviene nel caso dell'etere ftalico; il sodio si discioglie lenta dando etere sodioacetacetico, mentre il naftalato di metile si quasi integralmente in naftalato di etile. Questo composto, c si trova descritto nella letteratura, si presenta sotto forma di cristalli trasparenti che fondono a 54,5°. La stessa trasform avviene pure se si fa bollire il naftalato di metile con alcoo luto in presenza di una piccola quantità di etilato di sodi

L'A. si propone di studiare se una reazione analoga po venire anche per altri eteri, e se qualche differenza nella str valga a spiegare un modo così diverso di comportarsi di co

molti riguardi così analoghi come gli eteri dell'acido ftalico e quelli dell'acido naftalico.

Domenico Galeati: *Sulla presenza del nucleone nei vegetali.*

Mediante il procedimento indicato da M. Siegfried (Z. f physiol. Ch., XXXI, pag. 360, (1896)) per l'estrazione dell'acido fosfocarnico (nucleone) dai tessuti animali, il Prof. E. Cavazzani (Arch. farmacol. sperim., aprile 1904) separò da molti vegetali sotto forma di composto ferrico (carniferrina vegetale) un peptone che, per l'aspetto esterno e per il contenuto in azoto, ritenne identico al nucleone di Siegfried.

Le ricerche eseguite dall'A. su preparati diversi, ottenuti principalmente dai semi del *pisum sativum*, non sembrano giustificare tale supposizione. All'analisi elementare la carniferrina vegetale diede per il contenuto in carbonio numeri oscillanti da 15.5 a 16,6 e per l'H da 2.5 a 2.7, mentre nella carniferrina di Siegfried la percentuale di C è compresa tra 22.2 e 22.9 e quella dell'H tra 2.6 e 3.3. Così pure i valori trovati per l'N (8.1-3.4) e per il Fe (36.8-37.0) sono assai diversi da quelli di Siegfried: N (5.4-6.0), Fe (28.3-29.9). I preparati sottoposti all'analisi erano stati tenuti in stufa ad acqua, fino a peso costante. Non si trovò conveniente l'essiccazione a temperatura più elevata, perchè la perdita continua e indefinita, che subisce la sostanza tenuta a 105°-110°, è prova evidente di decomposizione.

Con procedimento analogo si ottenne dalla radice di bietola un peptone il cui contenuto in azoto non superava l'1 %.

Ciò induce a ritenere che la cosidetta carniferrina vegetale ottenuta col metodo Siegfried non sia una sostanza proteica unica, ma un complesso di peptoni di composizione varia secondo i diversi vegetali da cui viene estratta.

Felice Gorni: *Sul riconoscimento e determinazione dell'acido salicilico nelle sostanze alimentari.*

Per la ricerca o determinazione dell'acido salicilico in tessuti o liquidi organici ed anche nelle sostanze alimentari, il Dott. Ducceschi propone, come norma generale, di impiegare l'acetato neutro di piombo, per separare l'acido salicilico dal lattico, che altera

e può mascherare completamente la reazione fenolica coi sali ferrici (Arch. Farmacologia sperim., vol. IV (1905) fasc. 1°, p. 23-26).

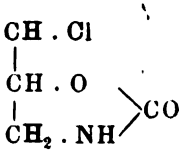
L'A. studia la questione dal lato bromatologico: Sebbene il metodo proposto apporti dei reali vantaggi, pure non trova conveniente, nelle correnti analisi di prodotti alimentari, allungare con tale modificazione l'odierno procedimento. Quest'ultimo nell'analisi qualitativa può servire ancor bene, anche in presenza di quantità relativamente forti di acido lattico, quando si abbia l'avvertenza di non scartare senz'altro quelle prove nelle quali si ottiene, con cloruro ferrico, una colorazione incerta, od anche gialla più o meno marcata. In tali casi, se si diluisce con acqua il prodotto della reazione, si acidifica e si estrae di nuovo, il residuo dell'estratto, dà, con cloruro ferrico una reazione abbastanza sicura, che, se ne è il caso, si può ottenere anche più netta, ripetendo il trattamento.

In tal modo, si può scoprire comodamente qualche decimo di milligrammo di ac. salicilico per 100 cc. di soluzione in presenza di 2-3 decigrammi di acido lattico. Una quantità minore di ac. salicilico non è avvertibile, ma in tal caso, come nei casi dubbi, serve splendidamente il metodo del Dott. Matteo Spica (Gazz. chim. ital., 1895, I, 207; e 1903, II, 482).

Questo metodo, specialmente operando nel modo indicato da C. Montanari (Gazz. chim. ital., 1904, I, 292) fornisce risultati molto concordanti, ed applicato opportunamente, può servire come metodo quantitativo rapidissimo ed abbastanza esatto.

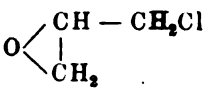
E. Paternò e **M. Cingolani**: *Studi sull'epiclorridrina.*

Nel 1898 A. Thomsen (Berichte, XI, 2136) riscaldando l'epicloridrina con cianato potassico in soluzione acquosa otteneva un prodotto di addizione dell'epicloridrina col cianato potassico, al quale assegnava la formola



Gli autori hanno ripreso lo studio di questa sostanza dal punto di vista del meccanismo della sua formazione e da quello della sua costituzione. Le loro ricerche non sono terminate, ma hanno tro-

vato che essa si scioglie nell'acido nitrofumante fornendo un mononitroderivato, in bei cristalli fusibili a 70°, e che può inoltre fornire un nitrosoderivato oleoso. Per la riduzione sembra che si formi della isopropilammina, ciò che porterebbe pel cianato di epicloridrina ad una formola diversa da quella ammessa dal Thomsen. È stata inoltre studiata l'azione dello zinco-etile sull'epicloridrina, ma le due sostanze non reagiscono neanche dopo prolungata reazione; fatto notevole perchè, ammessa per l'epicloridrina la formola attuale, non si comprende come un composto



non reagisca collo zinco-etile, mentre il cloruro di benzile p. es. agisce energicamente.

Il Prof. Paternò accenna inoltre che è stata pure studiata l'azione del solfocianato potassico sull'epicloridrina. Dai prodotti della reazione, oltre ad un olio, sono state isolate due sostanze ben cristallizzate. Una fus. a 139° che corrisponde alla formola $C_5H_5N_2SClO$, di un prodotto di condensazione di una molecola di epicloridrina con 2 mol. di acido solfocianico con eliminazione di H_2S; l'altra fusibile a 161° che ha la composizione $C_5H_7N_2SClO_2$ e contiene cioè gli elementi di una molecola d'acqua in più. La prima si trasforma facilmente nella seconda per ebollizione con acido cloridrico diluito. L'olio che si forma è probabilmente il prodotto di addizione di una molecola di epicloridrina con 2 mol. di acido solfocianico.

Il Presidente
E. PATERNO'

Il V. Segretario
C. GIALDINI

Tip. Failli.

RENDICONTI
DELLA
SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 7. Anno III 1905.

Seduta del 9 Aprile 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

È proclamato socio il Dott. Domenico Galeati (Ferrara).

È proposto a nuovo socio il Dott Luigi Settimi dai soci Dottori Armanni e Malagnini.

Il *Presidente* ricorda come nella seduta precedente fosse stata nominata una commissione nelle persone dei Professori Balbiano, Rimini ed Ulpiani allo scopo di redigere uno speciale ordine del giorno circa il modo di provvedere alle cattedre di chimica vacanti e alla istituzione di nuove cattedre di chimica applicata.

Dietro invito del Presidente il Prof. *Rimini* dà quindi lettura del seguente ordine del giorno, redatto dalla Commissione:

« La Società chimica di Roma, ritenendo che nulla di quanto « giovi ed interessi la coltura, l'elevazione e l'incremento degli « studi chimici sia alieno dalla propria azione sociale;

« considerando che per il mirabile sviluppo preso dalla no- « stra scienza nell'ultimo trentennio si è reso necessario un tratta- « mento vasto della chimica generale e di alcune branche delle « sue applicazioni per la coltura dei laureandi, che vanno di anno « in anno aumentando nelle nostre Università,

« fa voti:

« 1° Che per quelle cattedre di chimica generale, farmaceutica, « e docimastica già inscritte negli organici degli istituti superiori « di istruzione, le quali attualmente sono occupate con incarichi, « venga tosto aperto regolare concorso per occuparle stabilmente.

« 2° Che in alcuni istituti superiori più frequentati da studenti « in chimica vengano istituite cattedre speciali, di fisico-chimica, « di analisi chimica, di chimica bromatologica e fisiologica, e che « le nomine dei professori a dette cattedre vengano sempre fatte « per concorso.

« In applicazione di tale voto dà al proprio ufficio di presi-
« denza l'incarico:

« *a*) di rendere nota questa deliberazione alle Società chi-
« miche consorelle, invitandole ad interessarsi per l'esaudimento
« di questi voti.

« *b*) di conferire in proposito col Ministro della Pubblica
« Istruzione.

Il socio Prof. *Ducceschi* conviene pienamente nella prima parte dell'ordine del giorno, desidererebbe soltanto qualche schiarimento dalla Commissione per quanto riguarda le cattedre speciali ed in particolar modo la chimica fisiologica. Facendosi cenno in tale ordine del giorno di cattedre di chimica applicata, desidererebbe sapere se l'insegnamento della Chimica fisiologica, che sin qui ha fatto sempre parte della Facoltà medica, debba passare alla Facoltà di scienze, ovvero si debbano istituire per questa Facoltà nuove cattedre di chimica fisiologica.

A schiarimento di ciò i Professori *Balbiano* e *Rimini* fanno rilevare che l'ordine del giorno ha un senso del tutto generale, nè si occupa dei singoli casi. Non importa del resto a quale delle due Facoltà appartenga l'insegnamento della Chimica fisiologica. Quello che interessa è che nella istituzione di nuove cattedre ovvero nel coprire posti vacanti vengano sempre aperti regolari concorsi.

Anche il Presidente Prof. *Paternò* fa notare che l'ordine del giorno non fa questione a che una cattedra di chimica speciale sia assegnata all'una od all'altra Facoltà, ma si occupa unicamente di due punti salienti: 1° che vengano istituite le cattedre di chimica speciale più indispensabili; 2° che nei casi di vacanza o di nuova istituzione di cattedre vengano evitati gli incarichi e si aprano sempre regolari concorsi.

Il Prof. *Ducceschi* si dichiara soddisfatto di queste spiegazioni e ringrazia.

Il Prof. *Cannizzaro* propone che in quella parte dell'ordine del giorno ove si parla dell'istituzione di cattedre speciali si aggiunga che queste cattedre debbano essere provviste di laboratori speciali e distinti.

Al Prof. *Balbiano* sembra che questo concetto sia implicito

nell'ordine del giorno, non potendosi ammettere che si istituisca una cattedra di scienze sperimentali, sprovvista del relativo laboratorio.

Il Prof. *Cannizzaro* insiste nel proporre tale aggiunta, facendo notare come gli incarichi derivino appunto dalla tendenza di evitare l'istituzione di nuovi laboratori e dall'usanza di annettere le cattedre nuove ai laboratori generali già esistenti.

Anche il Prof. *Paternò* trova giusta la proposta del Prof. Cannizzaro.

Il Prof. *Balbiano* non si oppone del resto a che sia introdotta tale aggiunta.

Si stabilisce allora di aggiungere nell'ordine del giorno dopo le parole « ..... vengano istituite cattedre speciali..... » la dizione « con laboratori distinti ».

Risultando chiusa la discussione in proposito, il *Presidente* pone ai voti l'ordine del giorno, il quale risulta approvato all'unanimità. Si astengono i proponenti Professori Balbiano, Rimini ed Ulpiani.

Il *Presidente* assicura che questo ordine del giorno verrà subito comunicato alle Società chimiche di Milano e Torino, perchè esprimano la loro opinione in proposito. Dopo di che l'Ufficio di presidenza della Società chimica di Roma comunicherà l'ordine del giorno al Ministro della Pubblica Istruzione.

La viva parte presa a questa discussione dal Presidente onorario Prof. Cannizzaro induce il Prof. *Rimini* ad augurarsi che lo stesso Prof. Cannizzaro vorrà associarsi all' Ufficio di Presidenza allorquando si tratterà di conferire col Ministro della P. I.

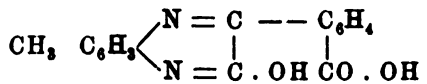
Il Prof. *Cannizzaro* promette di aderire a questo desiderio.

Terminata tale discussione vengono fatte le seguenti comunicazioni scientifiche.

Manuelli C. e **Maselli C.**: *Condensazione dell' acido ftalonico con le o-diamine.*

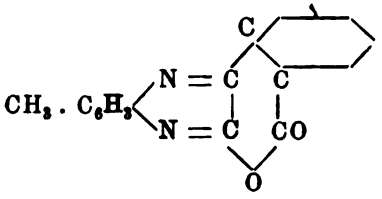
Nei rendiconti di questa Società (anno I, pag. 14) è descritto un acido fenilossichinossalinico, ottenuto da uno di noi per condensazione dell'acido ftalonico con la o-fenilendiamina. In continuazione di queste ricerche abbiamo studiato il comportamento della toluilen-o-diamina (1 : 3 : 4). La condensazione di questa base

con l'acido ftalonico avviene mescolando a freddo le due soluzioni in alcool assoluto; il prodotto della reazione è un acido fondente a 245°:

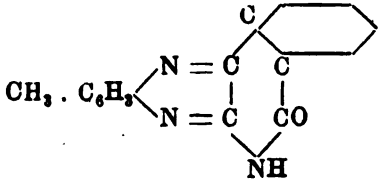


il quale si separa sotto forma di polvere bianca finissima, poco solubile nei comuni solventi organici e viene purificato con ripetute ebollizioni con alcool. Coi carbonati ed idrati alcalini ed alcalino terrosi forma i sali corrispondenti; quello di calcio cristallizza dall'acqua in aghi bianchi e contiene otto molecole di acqua di cristallizzazione.

L'acido alla temperatura di fusione elimina una molecola di acqua e si trasforma nel corrispondente lattone, fusibile a 225°:



Per azione dell'ammoniaca alcoolica a 100° in tubi chiusi, l'ossigeno lattonico viene sostituito dal gruppo NH:



Il prodotto si fonde a 303° e possiede deboli proprietà basiche. Per aggiunta del cloruro d'oro o di quello platinico alla sua soluzione nell'acido cloridrico fumante, si separano in cristalli aciculari i rispettivi cloroaurato e cloroplatinato.

$$(C_{16}H_{11}ON_3 . HCl) . AuCl_3 \quad , \quad (C_{16}H_{11}ON_3 . HCl)_2 . PtCl_4 .$$

Anche l'etilendiamina dà con l'acido ftalonico, nelle condi-

zioni su esposte, un prodotto di condensazione che risponde alla formola:

$$\begin{array}{l} CH_2 - N = C - C_6H_4 \\ | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ CH_2 - N = C . OH \; CO . OH \end{array}$$

Quest'acido si fonde a 176° con viva decomposizione.

G. Ponzio: *Note di laboratorio.*

Diisobutilchetone (*Valerone*) $(CH^3)^2.CH.CH^2CO.CH^2CH.(CH^3)^2$. L'A. lo prepara facendo agire sullo zincoisobutile $Zn[CH^2.CH(CH^3)^2]^2$ il cloruro di isovalerile $(CH^3)^2CH.CH^2.CO.Cl$. P. e. 164°-66°.

Il suo semicarbazone $(CH^3)^2.CH - CH^2.C(N.NHCONH^2) - CH^2.CH(CH^3)^2$ cristallizza in laminette bianche fusibili a 115°.

Isonitrosobenzilacetone $C^6H^5.CH^2.C(NOH).CO - CH^3$. L'A. l'ottiene facilmente e con ottimo rendimento aggiungendo alla soluzione raffreddata in ghiaccio di gr. 4,6 di sodio in gr. 92 di alcool assoluto, gr. 23,4 di nitrato di isoamile e gr. 29,5 di benzilacetone, lasciando in riposo per qualche giorno. P. f. 80°-81°.

Azione della fenilidrazina sugli acildinitroidrocarburi. Ponendo a reagire in quantità equimolecolari l'isobutirildinitroetano $(CH^3)^2 - CH.CO - C(N^2O^4)CH^3$ con la fenilidrazina l'A. ottiene l'isobutirilfenilidrazina $(CH^3)^2.CH.CO.NH.NHC^6H^5$, p. f. 140°. Dall'isovalerildinitroetano $(CH^3)^2.CH.CH^2.CO.C(N^2O^4).CH^3$ ottiene l'isovalerilfenilidrazina $(CH^3)^2.CH.CH^2 - CO.NH.NHC^6H^5$, p. f. 112°. Avendo riscontrato come prodotto secondario della reazione il dinitroetano $CH^3.CH(N^2O^4)$ la reazione può così interpretarsi:

$$\begin{array}{l} R. \quad CO \qquad\qquad NH.NHC^6H^5 \\ \quad\quad\;\; | \qquad + \; | \\ CH^3.C(N^2O^4) \qquad H \end{array} = RCONH.NHC^6H^5 + CH^3.C(N^2O^4)$$

Azione dell'acido bromidrico sull'acido erucico. L'acido bromidrico in soluzione acetica agisce sull'acido erucico trasformandolo parzialmente in acido brassidinico:

$$\begin{array}{l} C^8H^{17} \\ \quad\;\; > C = C < \begin{array}{l} H \\ C^{11}H^{22}.CO^2H \end{array} \\ H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H \\ C^8H^{17} > C = C < \begin{array}{l} H \\ C^{11}H^{22}CO^2H \end{array} \end{array}$$

Dalla soluzione acetica si ricava poi l'acido monobromobeenico $C^{22}H^{43}BrO^2$, p. f. 39°-40°.

A. Tamburello ed **A. Milazzo**: *Sintesi di alcuni derivati alogenici dell'osotriazolo.*

Gli AA. estendendo ai composti alogenati del cianogeno, la reazione d'indole generale fra dicianogeno e diazoidrocarburi grassi, riferita da Peratoner ed Azzarello [1] hanno potuto preparare sinteticamente degli osotriazoli sostituiti finora sconosciuti.

Anche in questo caso l'andamento della reazione può essere espresso principalmente dal seguente schema:

$$X - C \equiv N + CH_2 \left\langle \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \right. = \begin{matrix} X - C = N \\ | \\ HC = N \end{matrix} \Big\rangle NH$$

Soltanto nella maggior parte dei casi, per quante precauzioni si usino, la reazione non si riesce a limitarla a questo punto, essendochè i composti formatisi si eterificano con l'ulteriore quantità di diazoidrocarburo quand'anche sia usato in difetto:

$$\begin{matrix} X - C = N \\ | \\ HC = N \end{matrix} \Big\rangle NH + CH_2N_2 = \begin{matrix} X - C = N \\ | \\ HC = N \end{matrix} \Big\rangle NCH_3 + N_2$$

In ciò i derivati alogenici del cianogeno si differenziano un poco dal cianogeno stesso che fornisce in prima linea composti pirazolici non eterificati.

I composti in tal modo ottenuti sono i seguenti:

1° *N-etil-cloro-3-metil-4-osotriazolo.* Da una soluzione eterea di diazoetano e cloruro di cianogeno. Liquido di odore grato, discretamente volatile, con p. e. 86-88° a 40 mm. di pressione. Non dà precipitati con sali metallici.

2° *Cloro-3-metil-4-osotriazolo.* Da una soluzione di cloruro di cianogeno e di diazoetano diluito in molto etere assoluto. Aghetti bianchi splendenti leggeri dal benzolo anidro, p. f. 77-78°. Dà sali di argento, di mercurio e di rame.

3° *N-etil-bromo-3-metil-4-osotriazolo.* Da diazoetano e bro-

[1] Società chimica di Roma 10 aprile 1904.

uro di cianogeno. Liquido di odore grato p. e. 84-85° a 30 mm. prodotto non eterificato si ottiene in questo caso in quantità isoria.

4° *N-metil-cloro-3-osotriazolo.* Da diazometano e cloruro di nogeno, liquido di odore grato p. e. 62-65° a 39 mm. Il prodotto n eterificato anche qui si ottiene in quantità trascurabile.

5° *N-metil-bromo-3-osotriazolo.* Da diazometano e bromuro cianogeno, liquido volatile di odore pungente, che provoca la rimazione; p. e. 62-65° a 22 mm. Il prodotto non eterificato si lene anch'esso in quantità appena apprezzabile.

Con l'*ioduro dicianogeno* la reazione avviene pure, però gli A. non hanno potuto ricavare sostanze analizzabili, ma solnto olii densi, molto resinosi.

Il Presidente
E. PATERNO'

Il Segretario
I. BELLUCCI

Tip. Failli.

RENDICONTI

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 8. Anno III 1905.

Seduta del 7 Maggio 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

È proclamato socio il Dott. Luigi Settimi.

Il Presidente Prof. Paternò prende la parola per annunziare la grave perdita che hanno fatto la Società Chimica e la scienza italiana con la morte, avvenuta in Firenze il 15 aprile scorso, del ch.mo Prof. Augusto Piccini. Il Prof. Piccini, egli dice, è morto nel vigore degli anni, poichè essendo nato a S. Miniato il giorno 8 maggio 1854 non aveva ancora compiuto 51 anni, e con la sua intelligenza chiara e l'estesa coltura era destinato a rendere ancora segnalati servigi alla scienza italiana. Espone a larghe linee la sua carriera scolastica e quella d'insegnante, ed accenna alle sue principali pubblicazioni rilevandone le difficoltà superate e l'importanza dei risultati, e dice che l'opera del Piccini resterà lungamente esempio imitabile di rigore sperimentale, di acume e profondità di esame, di serenità di giudizio. Manda al caro amico perduto un affettuoso saluto di rimpianto.

— Si dà lettura di una lettera inviata dalla Ditta « Carlo Erba » di Milano con la quale questa comunica l'iniziativa presa per la costituzione di un'Associazione fra industriali italiani esercenti i diversi rami dell'industria chimica, in difesa dei comuni interessi morali e materiali e ad incremento dell'importanza dell'industria chimica italiana. La Ditta « Carlo Erba » invia anche nelle linee generali un programma di tale Associazione e confida che pure la Società Chimica di Roma vorrà perciò mandare la sua adesione. Si delibera di rispondere aderendo a tale proposta ed inviando un plauso alla nobile ed importante iniziativa della Casa Erba.

— Si leggono quindi le risposte pervenute dalle Società Chimiche di Milano e di Torino in riguardo all'ordine del giorno che fu loro comunicato, ordine del giorno che risultò approvato nell'ultima seduta di questa Società e che si riferisce all'ordinamento degli studi chimici presso le Università e gli Istituti superiori di Italia.

La Società Chimica di Milano ha così risposto:

Milano, 2 maggio 1905.

Ill.mo Signor Presidente
della Società Chimica — Roma.

Conformemente alla di Lei richiesta del 16 corrente ho sottoposto alla discussione della Società Chimica di Milano l'ordine del giorno votato dalla Società Chimica di Roma nella seduta del 9 aprile. La discussione ebbe luogo nella seduta del 29 scorso e ne risultò approvato il seguente ordine del giorno che è quello della Società Chimica di Roma con alcune modificazioni:

« La Società Chimica di Milano, ritenendo che nulla di quanto « giovi ed interessi la coltura, l'elevazione e l'incremento degli « studi chimici sia alieno dalla propria azione sociale; conside- « rando che per il mirabile sviluppo preso dalla nostra scienza « nell'ultimo trentennio si è reso necessario un trattamento vasto « della chimica generale e di alcune branche delle sue applica- « zioni per la coltura dei laureandi, che vanno di anno in anno « aumentando nelle nostre Università; e deplorando che sieno per « lungo tempo rimaste senza titolare diverse cattedre di chimica « fa voti:

« 1° Che il governo provveda sollecitamente a coprire i po- « sti vacanti con regolare concorso;

« 2° Che in alcuni istituti superiori più frequentati da stu- « denti di chimica vengano istituite cattedre speciali con labora- « tori distinti, a seconda delle condizioni e delle esigenze dell'am- « biente, di fisico-chimica, di analisi chimica di chimica bromo- « tologica e fisiologica, di chimica industriale, e, richiamando il « voto del Congresso di Torino, che nelle Scuole di applicazione « degli ingegneri in cui vi ha la sezione industriale, si organizzi « l'insegnamento chimico tecnologico secondo il piano dei Poli-

« tecnici esteri al fine di preparare i chimici tecnici, e che le no-
« mine dei Professori a dette cattedre vengano sempre fatte per
« regolare concorso ».

Col massimo ossequio

Il Presidente
G. Körner

E così ha risposto l'Associazione chimica industriale di Torino:

Torino, 2 maggio 1905.

Ill.mo Signor Presidente
della Società Chimica — Roma.

Mi faccio dovere di comunicare alla S. V. Ill.ma che il Consiglio direttivo di questa Associazione in sua adunanza del 24 aprile u. s. ha deliberato di aderire in nome dell'Associazione stessa all'ordine del giorno approvato dalla Società Chimica di Roma in sua adunanza del 9 aprile u. s., relativo agli studi chimici presso gli Istituti superiori di Italia, e ciò tanto per il 1° come per il 2° voto.

In merito al 2° però, riferendosi ad uno dei principali voti del Congresso di Chimica applicata, tenuto in Torino nel 1902, fa istanza perchè assieme alle cattedre di fisico-chimica, analisi chimica, chimica bromotologica e fisiologica, ivi elencate, vi si faccia pure domanda di istituire anche delle cattedre di *tecnologia chimica*, che sarebbero di tanto vantaggio per la coltura pratica dei giovani laureandi.

Con perfetta considerazione mi pregio presentarle i miei ossequi.

Il Presidente
V. Sclopis

Si apre una breve discussione sopra queste risposte, alla quale partecipano i Professori Cannizzaro, Paternò e Balbiano e l'Ingegnere Mattirolo. Si stabilisce di aggiungere tra le varie cattedre di cui si domanda l'istituzione anche quella di tecnologia chimica, secondo il desiderio espresso dalla Società Chimica di Torino, ed inoltre di modificare l'ordine del giorno approvato dalla nostra

Società in modo da conformarlo a quello sopra riportato della Società Chimica di Milano.

— Il Presidente legge poi in proposito un breve articolo inserito nella *Rassegna mineraria dell'industria chimica* (1 maggio 1905) in cui mentre si esprimono rallegramenti per tale iniziativa presa dalla Società Chimica di Roma, si osserva che fra le cattedre speciali di cui si chiede l'istituzione avrebbe potuto trovare posto anche quella di *chimica mineraria e metallurgica* di cui in Italia si deplora da tempo la mancanza, e si fanno voti perchè tale dimenticanza sia riparata. La Società non ha difficoltà a che sia fatta parola nell'ordine del giorno anche di questa cattedra.

Il Presidente osserva che, volendo specializzare, molte sarebbero purtroppo le cattedre di chimica di cui anderebbe fatta menzione: così in Italia manca ad esempio qualsiasi insegnamento speciale per le materie esplosive, che pure tanto interesserebbe l'economia e la difesa nazionale. Troppe sarebbero le cattedre di chimica speciale la cui istituzione apparirebbe utilissima: esse variano naturalmente a seconda delle esigenze e delle condizioni dei vari Istituti superiori. Nell'ordine del giorno di cui si discute non possono trovarsi indicate che alcune fra le più indispensabili e queste come tali verranno additate all'attenzione del Ministro della P. I. quando tra qualche giorno l'Ufficio di Presidenza di questa Società si recherà a presentargli l'ordine del giorno.

Si fanno quindi le seguenti comunicazioni scientifiche:

G. Barbieri e **D. Galeati**: *Determinazione del cobalto per via jodometrica.*

I liquidi verdi, che si ottengono aggiungendo alle soluzioni dei sali cobaltosi bicarbonato di potassio e acqua ossigenata, contengono il cobalto nella forma trivalente.

Infatti secondo le esperienze degli AA. quando vengono acidificati con acido solforico diluito o acido acetico in presenza di joduro di potassio si libera iodio in ragione di un atomo di iodio per uno di cobalto.

Per dosare il cobalto in una soluzione cobaltosa basta quindi ossidarla a cobaltica con acqua ossigenata e bicarbonato potassico,

eliminare l'eccesso di acqua ossigenata con biossido di manganese o col riscaldamento, acidificare e poi determinare l'ossigeno attivo per via iodometrica.

I sali di nickel per aggiunta di acqua ossigenata e bicarbonato di potassio non vengono ossidati perciò la titolazione iodometrica del cobalto si può eseguire anche in presenza di nickel.

Il Dott. *Bellucci* domanda la parola, a proposito della comunicazione ora riportata, per far notare anzitutto che la possibilità di determinare il cobalto iodometricamente, come ora vengono a proporre i sigg. Barbieri e Galeati, sia una questione già risoluta da parecchio tempo ed anche largamente discussa in ogni suo particolare.

Basti ricordare che lo Iob, pochi anni or sono, si è appunto occupato estesamente dell'ossidazione dei sali di cobalto a mezzo dell'acqua ossigenata in liquido reso alcalino per bicarbonato potassico. Lo Iob per dosare l'ossigeno disponibile legato al cobalto, nella soluzione verde che così si ottiene, ideò un metodo di determinazione dell'ossigeno attivo, eseguibile in ambiente alcalino, adoperando come riduttore e come ossidante reciprocamente delle soluzioni titolate di pirofosfato ferroso e di iodio.

Egli giunse nettamente alla conclusione che il cobalto si trova in tale liquido in un grado di ossidazione corrispondente al Co^2O^3. Stabilito ciò lo Iob, dopo avere indicate le particolari modalità perchè tale ossidazione del liquido cobaltoso possa effettuarsi in pochi minuti rapida e completa ed in modo tale che non resti il più piccolo eccesso di acqua ossigenata, venne naturalmente alla conclusione inversa secondo cui egli eseguì dosaggi di cobalto in base alle determinazioni dell'ossigeno attivo che si trovava disponibile nelle soluzioni verdi. Egli ottenne così risultati soddisfacenti e non esitò di raccomandare questo metodo di dosaggio volumetrico del cobalto per la sua rapidità e per il fatto sopratutto che poteva essere eseguito anche allorchè il cobalto trovasi nelle soluzioni mescolato a nichel ed a ferro.

Ma senza fermarsi allo Iob, a Donath e Mayrhofer e ad altri che si sono occupati precisamente di tale dosaggio volumetrico del cobalto, il Bellucci fa osservare come sia noto che uno dei metodi di separazione del cobalto dal nichel, tra i più semplici se non più esatti di quelli finora conosciuti, si fondi appunto sulle pro-

prietà che hanno i sali cobaltosi di ossidarsi con acqua ossigenata in ambiente alcalino, nel mentre le forme nichelose rimangono in tali condizioni pressochè inalterate. Così il Classen, nel suo trattato di analitica, riporta dettagliatamente le modalità di tale separazione, ed anche l'equazione che rappresenta la reazione tra Co^2O^3, IK ed H^2SO^4.

Si ha cioè lo stesso dosaggio iodometrico del cobalto che oggi propongono i sigg. Barbieri e Galeati con la sola differenza che questi consiglierebbero di alcalinizzare con bicarbonato potassico (come si e visto che fa lo Iob) in luogo dell'idrato sodico di uso tanto più generale e tanto più opportuno per molti riguardi.

Il Bellucci tralascia di fare alcune altre considerazioni circa questo metodo volumetrico, metodo che egli ha avuto occasione di sperimentare direttamente, riservandosi di ritornare sull'argomento quando i sigg. Barbieri e Galeati avranno in proposito pubblicato la nota completa.

Frattanto egli conclude: che il metodo iodometrico di determinazione del cobalto, che oggi i sigg. Barbieri e Galeati propongono come nuovo metodo di dosaggio del cobalto, è già noto da parecchi anni, è stato oggetto di dettagliate ricerche e trovasi anche ampiamente descritto in alcuni trattati di analitica fra i numerosi metodi di separazione del cobalto dal nichel.

V. Fortini. *Su alcune nuove relazioni di analogia fra tallio ed alluminio.*

L'A., per meglio far risaltare l'analogia che il tallio ha con l'alluminio e con i suoi omologhi indio e gallio, aveva incominciato sotto la direzione ed in collaborazione del compianto Prof. Piccini una serie di ricerche tendenti ad ottenere gli allumi di tallio, ed in proposito questi AA. avevano già comunicata una nota preventiva nella Zeitschr. für anorg. Chemie (*31*, 451).

L'A. riassume ora da solo i risultati di tali ricerche.

Ponendo a reagire il solfato tallico con le quantità opportune dei relativi solfati, a temperature non elevate (0°-20°) ha ottenuto gli allumi:

$$Tl^2(SO^4)^3, SO^4(NH^4)^2, 8H^2O$$
$$Tl^2(SO^4)^3, SO^4K^2, 8H^2O$$

i quali hanno la stessa composizione degli allumi di indio. Allumi con otto molecole di acqua non sono conosciuti nè per il gallio nè per l'alluminio, ciò che concorda con la diminuzione di stabilità che presentano gli allumi nella serie che dall'alluminio scende fino al tallio.

L'A. seminando cristallini di $Tl^2(SO^4)^3, SO^4(NH^4)^2, 8H^2O$ in una soluzione soprasatura di $Al^2(SO^4)^3, SO^4(NH^4)^2, 24H^2O$ ha tentato di ottenere quest'ultimo cristallizzato con $8H^2O$. Usando molte cautele si riesce così a far separare in fondo alla soluzione dell'ordinario allume ammonico dei cristallini che hanno tutta l'apparenza dell'allume di tallio e di ammonio. Però l'A. ha incontrato insuperabili difficoltà nell'isolare e mantenere inalterati questi cristalli, poichè bastano traccie d'acque madri che vi rimangano aderenti, perchè essi da limpidi diventino opachi, e svolgendo calore si trasformino in un aggregato di piccoli cristalli ottaedrici.

Che l'alluminio ad una certa temperatura non dia più allumi con $24H^2O$, ma allumi meno idratati lo dimostrano in certo modo anche le curve di solubilità che l'A. ha eseguito sopra gli ordinari allumi di potassio e di ammonio in funzione della temperatura crescente. Si nota così che mentre questi allumi mostrano un aumento graduale di solubilità fin verso gli 80°-90°, da questa temperatura in sù, la loro solubilità aumenta enormemente, dando uno sbalzo notevolissimo, ciò che probabilmente è dovuto alla formazione di allumi meno idratati e più solubili.

Del resto l'A. è riuscito ad ottenere in miscela isomorfa il solfato tallico-ammonico e l'ordinario allume ammonico.

Il sesquiossido di tallio può adunque sostituire l'allumina negli allumi ed è probabile che esistano allumi di alluminio con $8H^2O$: il che giustifica pienamente, secondo l'A., la posizione che occupa il tallio nel 3° gruppo del sistema periodico degli elementi.

Bice Neppi: *Riduzione dei persolfati per mezzo dell'acido ossalico e loro titolazione volumetrica.*

È noto che i persolfati possono ossidare molti composti organici e inorganici; ma, a conoscenza dell'A., non è ancora stata studiata la loro azione sull'acido ossalico.

L'A. ha constatato che i persolfati vengono ridotti quantitativamente da un eccesso di acido ossalico secondo l'equazione:

$$M_2S_2O_8 + H_2C_2O_4 = H_2SO_4 + M_2SO_4 + 2CO_2$$

Tale reazione offre speciale interesse in quanto che permette di determinare con esattezza e rapidamente l'ossigeno attivo dei persolfati mentre i metodi volumetrici, finora proposti, presentano, come venne rilevato da vari sperimentatori, inconvenienti non pochi (Gazz. chim., XXXIV, 500).

Per dosare i persolfati l'A. procede nel modo seguente: la soluzione di persolfato (2 % circa) addizionata con un eccesso di soluzione decinormale di acido ossalico, viene scaldata a bagno maria per 20-25 minuti — si osserva un regolare sviluppo di anidride carbonica — l'acido ossalico in eccesso viene rititolato con una soluzione $\frac{N}{50}$ di permanganato dopo di avere acidificato convenientemente. I risultati ottenuti da molte determinazioni concordano con quelli che si hanno operando, in modo analogo, col solfato ferroso ammonico in corrente di acido carbonico.

Il Presidente E. PATERNO'

Il Segretario L. BELLUCCI

Tip. Failli.

RENDICONTI
DELLA
SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 9. **Anno III** **1905.**

Seduta del 28 Maggio 1905.

Presiede il Vice Presidente Prof. Balbiano.

Sono proposti a nuovi soci i Dott. Giuseppe Magri e Barboni Igino dai Prof. Antony ed Ulpiani, ed il Dott. Francesco Rampichini dai Dott. Gialdini e Bellucci.

Si fanno le seguenti comunicazioni scientifiche.

G. Barbieri e **D. Galeati**: *Sulla determinazione del cobalto per via iodometrica.*

In una comunicazione fatta nella seduta del 7 maggio 1905 abbiamo proposto di determinare indirettamente il cobalto dosando per via iodometrica l'ossigeno disponibile nelle soluzioni cobaltiche verdi ottenute col metodo Durrant (Chem. Centr. Bl. 1897 I pag. 359) cioè ossidando i sali cobaltosi in soluzione, alcalina per $KHCO_3$, con H_2O_2. Nel nostro riassunto, che facemmo brevissimo nella convinzione di conformarci al carattere dei Rendiconti, venne tralasciato ogni accenno alla letteratura del dosamento iodometrico del cobalto perchè molto vasta e perchè si può trovare nei comuni trattati di Chimica analitica. Ciò ha tratto in errore il Dott. Bellucci il quale, ritenendo che noi volessimo attribuirci il merito di avere scoperto tutti i fatti accennati nella nostra comunicazione ha creduto opportuno ricordarci:

1° che lo Job (C. r. 127 pag. 100) aveva già determinato il grado di ossidazione del cobalto nei liquidi verdi e aveva proposto un metodo di dosamento volumetrico del cobalto fondato sulla loro riduzione con pirofosfato ferroso:

2° che il dosamento iodometrico dell'idrato cobaltico ottenuto per ossidazione dell'idrato cobaltoso con H_2O_2 si trova descritto nei trattati di chimica analitica:

3° che la questione del dosamento iodometrico del cobalto è già stata risoluta da parecchio tempo.

A queste osservazioni rispondiamo:

a) Durrant nel 1896 e Job nel 1898 eseguirono esperienze per dimostrare che il cobalto si trova nelle soluzioni verdi nella forma trivalente. Il primo si servì di soluzioni titolate di NaOCl, di H_2O_2 e di Na_2SO_3: il secondo impiegò un suo speciale riduttore ferroso alcalino (soluzione di solfato ferroso-ammonico contenente un eccesso di pirofosfato sodico).

Nessuno dei due pensò di dosare l'ossigeno attivo nelle soluzioni verdi per via iodometrica ciò che noi abbiamo fatto a scopo analitico portando incidentalmente una conferma alla tesi di Durrant e di Job. E pure incidentalmente notiamo che tale conferma non è poi del tutto superflua giacchè la trivalenza del cobalto nei liquidi verdi non è ancora un fatto accettato da tutti. Nel supplemento al « Handbuch der anorganischen Chemie » del Dammer (1903) l'equazione con la quale Job ha rappresentato la reazione tra bicarbonato cobaltoso e acqua ossigenata è fatta seguire da un punto interrogativo (pag. 810) e i liquidi verdi di Durrant e di Job vengono trattati in un paragrafo intitolato Cobaltsäure H_2CoO_4 (?) come se in essi il cobalto si trovasse allo stato di CoO_3.

È vero che lo Job propose di dosare il cobalto in base alla determinazione dell'ossigeno attivo che si trova disponibile nelle soluzioni verdi (Ann. Chim. Phys. 1900, pag. 205) ma il metodo ossidimetrico ch'egli consiglia a tal uopo non è nè pratico nè esatto perchè presenta i seguenti inconvenienti. La soluzione alcalina di pirofosfato ferroso si ossida rapidamente all'aria e quindi deve essere conservata e adoperata in apparecchi appositi e in corrente di acido carbonico. La fine della titolazione non si può apprezzare con esattezza giacchè o si impiega un eccesso di sale ferroso e si titola l'eccesso con iodio (Job non adopera salda d'amido) e allora bisognerebbe cogliere l'istante in cui lo iodio aggiunto in lievissimo eccesso altera la colorazione rosea del pirofosfato cobaltoso formatosi nella reazione, o si versa il liquido verde a poco a poco nel riduttore ferroso e bisognerebbe arrestarsi nel momento in cui il liquido verde cessa di scolorarsi e la soluzione del pirofosfato da rosea passa a verde attraverso una tinta lilla. Il dosamento iodometrico invece ha il vantaggio di non richie-

dere apparecchi speciali, di poter essere eseguito in presenza dell'aria e inoltre permette di apprezzare con estrema esattezza la fine della reazione.

b) Il Dott. Bellucci non sa spiegarsi perchè noi preferiamo alcalinizzare le soluzioni cobaltose con bicarbonato potassico piuttosto che con idrato sodico a suo parere tanto più opportuno. Il vantaggio che offre il bicarnonato potassico sta in ciò che esso permette di ossidare il cobalto *in soluzione e quindi completamente* mentre l'ossidazione dell'idrato cobaltoso precipitato con idrato sodico in presenza di acqua ossigenata *non è mai completa* molto probabilmente in causa del suo stato di aggregazione. Il metodo di Fischer fondato sul dosamento iodometrico dell'idrato cobaltico dà risultati esatti soltanto quando il cobalto è accompagnato da nickel. Infatti il Classen scrive « Was nun die Genauigkeit anlangt, so wurde gefunden, dass der Kobaltgehalt in Gemischen von Kobalt- und Nickelsalz sich mit viel grösserer Annäherung ergiebt, als in reinen Kobaltlösungen. Die Erklärung dafür liegt dass eine ganz geringe Oxydation des Nickeloxyduls stattfindet, wodurch der Fehler, welcher aus der nicht ganz vollständigen Oxydation des Kobalts zu Co_2O_3 herrührt, compensirt wird ».

c) All'asserzione che la questione del dosamento iodometrico del cobalto è stata risoluta già da parecchio tempo, rispondiamo colle parole che si leggono a pag. 159 del Tomo IV (pubblicato quest'anno) del « Traité de Chimie minerale » de H. Moissan: « Il existe pour doser le cobalt plusieurs procédés volumetriques tous approximatifs du reste ».

Dopo ciò domanda la parola il Dott. *Bellucci.*

Egli legge la comunicazione che presentarono nella seduta scorsa i Dott. Barbieri e Galeati « sulla determinazione del cobalto per via iodometrica » ponendola in raffronto con le osservazioni che oggi essi fanno. Legge quindi quanto in proposito espone il Classen nel suo trattato di analitica (Vol. I; pag. 435; 1901).

Il Bellucci dice quindi che non può, data l'indole di questi Rendiconti, entrare nella discussione particolare delle questioni secondarie che oggi mettono in campo i Dott. Barbieri e Galeati, questioni tutte che non infirmano quanto egli ebbe ad osservare su questo argomento nella precedente seduta.

G. Barbieri e **F. Calzolari**: *Sopra un nuovo sale cobaltico.*

Nella letteratura non si trova descritto nessun sale semplice alogenato del cobalto trivalente. Gli AA. hanno preparato il fluoruro cobaltico per ossidazione anodica del fluoruro cobaltoso sciolto in acido fluoridrico fumante. L'elettrolisi venne eseguita senza setto poroso impiegando come anodo la capsula di platino contenente la soluzione e come catodo un filo di platino immerso nella soluzione stessa. La densità di corrente alla superficie anodica venne mantenuta di circa un'ampère per dm^2. La soluzione rosea diventa prima verde poi lascia deporre una polvere verde-cromo che non si ridiscioglie togliendo la corrente. Questa polvere separata dall'acqua madre, lavata con acido fluoridrico fumante e seccata all'oscuro nel vuoto su acido solforico e ossido di calcio può conservarsi nell'essicatore per alcuni giorni inalterata. All'aria diventa a poco a poco grigia poi rossastra.

Per aggiunta di poche goccie di acqua annerisce perchè si separa idrato cobaltico. E' solubile in acido solforico concentrato e la soluzione bruna diventa verde per diluizione. Tanto la soluzione solforica che l'acqua madre diventano rosse per lieve riscaldamento o a freddo per aggiunta di riducenti come alcool, nitriti, sali di idrossilamina o d'idrazina. Anche l'acqua ossigenata riduce le soluzioni verdi istantaneamente e a freddo.

Per la grande instabilità del composto non fu possibile eseguirne l'analisi quantitativa completa. Si determinò il rapporto $\frac{Co}{F}$ e il fluoro attivo.

Gr. 0,2624 della sostanza diedero gr. 0,0827 di cobalto e gr. 0,1572 di fluoruro di calcio corrispondenti a gr. 0,0767 di fluoro.

Il rapporto $\frac{Co}{F}$ calcolato per $CoF_3 = 1,023$

» per $CoF_2 = 1,549$

trovato 1,078

Gr. 0,2533 della sostanza liberarono gr. 0,1702 di jodio e diedero gr. 0,0818 di cobalto.

Jodio calcolato (un atomo di I per un atomo di Co) gr. 0,1759.

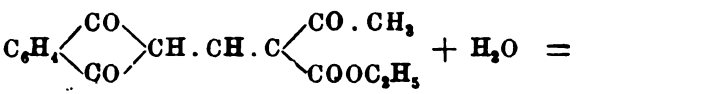
L'elettrolisi del fluoruro di nichel eseguita nelle stesse condizioni diede risultato completamente negativo.

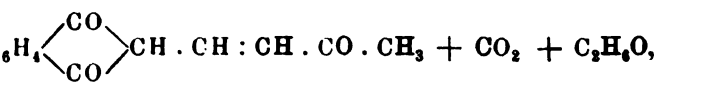
G. Errera e **G. La Spada**: *Nuovo metodo di sintesi di derivati del fluorene e del difenile.*

Gli AA. fanno notare come sieno pochi i metodi sintetici di preparazione di derivati del fluorene attualmente conosciuti. O si parte dal fenantrenchinone e dai suoi derivati immediati, l'acido difenico e la fenantrenchinonmonossima, o dall'o-aminodifenilmetano e dall'o-aminobenzofenone. Il tentativo fatto recentemente da Diels e Bunzl (Berichte XXXVIII, 1486) di ricorrere per lo stesso scopo a derivati del difenilmetano contenenti due atomi di bromo in posizione orto rispetto al metilene, non diede finora risultati concludenti.

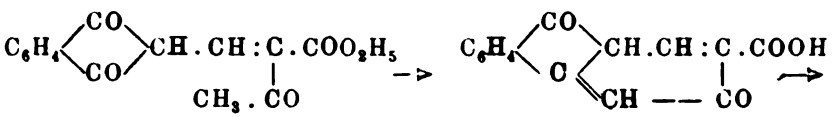
Una nuova via viene suggerita agli AA. dallo studio del prodotto di condensazione dell'indandione coll'etere etossimetilenacetacetico, l'etere indandionmetenilacetacetico (Gazz. chim. ital., XXXV, I. 1).

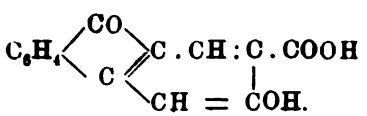
Questo composto che per opera delle basi diluite subisce la scissione chetonica, dando origine all'indandionmetenilacetone





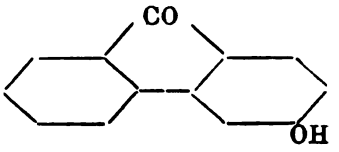
si comporta in modo diverso sotto l'azione della potassa concentrata; si elimina una molecola d'acqua e per condensazione ciclica si forma un derivato del fluorene, l'acido 3-ossifluorenon-2-carbonico p. f. 277°-279°



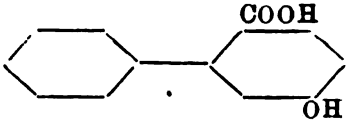


Che si tratti veramente di un ossiacido è provato dalla esistenza di due eteri monometilici, d'un etere bimetilico e di due serie di sali.

Dall'acido per eliminazione di anidride carbonica si ottiene il 3-ossifluorene p. f. 228°-229°.

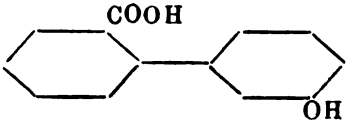


e da questo per fusione con potassa l'acido 3-ossidifenil-6-carbonico p. f. 147°, la cui costituzione rappresentata, dalla formula



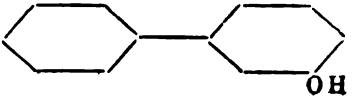
è stabilita dal fatto che dà come unico prodotto di ossidazione dell'acido benzoico. Per azione dell'acido solforico concentrato esso si ritrasforma prontamente, e già a freddo, nell'ossifluorenone primitivo.

Se poi nella fusione con potassa dell'ossifluorenone, accanto all'acido sopra accennato, si formi anche l'isomero



non è riuscito agli AA. di decidere per insufficienza di materiale.

Il sale di calcio dell'acido 3-ossidifenil-6-carbonico mescolato ad idrato di calcio e sottoposto a distillazione rossa, dà un nuovo ossidifenile p. f. 75°.



differente dall'orto e dal paraderivato attualmente conosciuti, e che per la sua origine non può essere che il meta. Rimane in tal modo completata la serie dei tre ossidifenili.

Delle sostanze così ottenute gli AA. descrivono numerosi derivati.

Sostituendo all'indandione alcuni dei suoi derivati, e all'etere etossimetilenacetacetico altri composti etossimetilenici opportunamente scelti, si potrà dai corrispondenti prodotti di condensazione arrivare presumibilmente ad altri corpi del gruppo del fluorene.

È ciò che gli A. si riserbano di constatare.

O. Gialdini. — *Sui composti solfocianici dell'iridio.*

L'A. ha intrapreso lo studio dei composti solfocianici dell'iridio, fino ad oggi del tutto sconosciuti, limitandosi per ora a considerare le forme trivalenti.

Il materiale di partenza più opportuno per la preparazione dei solfocianati dell'Ir''' è certamente il cloroiridito $IrCl^6K^3$, sale che si prepara, come è noto, per riduzione del cloroiridiato $IrCl^6K^2$. Esistono in proposito diversi metodi di riduzione (fusione del cloroiridiato con carbonato potassico, azione di SO^2, di SH^2 sulle soluzioni del cloroiridiato) i quali tutti, sotto diversi aspetti, offrono inconvenienti non piccoli e talora un rendimento molto scarso. L'A. ha pensato perciò di ricorrere ad altro mezzo più conveniente di riduzione ed ha trovato molto opportuno far agire sovra una soluzione satura a caldo di cloroiridiato una quantità limitata e ben stabilita di un sale di idrazina o di idrossilammina. Col riscaldamento il cloroiridiato passa così quasi integralmente a cloroiridito e la reazione procede netta e con rendimento ottimo, molto superiore a quello che si ricaverebbe dai metodi di riduzione finora noti.

Il cloroiridito $IrCl^6K^3$ così ottenuto viene posto a reagire in soluzione acquosa con una quantità calcolata di solfocianuro di ammonio (sei molecole); si bolle molto a lungo, con che la soluzione passa dal colore verde del cloroiridito ad un colore rosso-porpora. Si porta a secco tale liquido prima su b. m. e poi su acido solforico nel vuoto; si estrae il residuo più volte con alcool etilico assoluto, ogni volta filtrando ed evaporando di nuovo a secco le soluzioni alcooliche. L'alcool asporta così il composto irido-solfo-

cianico e lascia indisciolto il prodotto secondario della reazione (cloruri). Evaporando la soluzione alcoolica dell'iridosolfocianuro resta una massa rossa, vischiosa, solubilissima in acqua con colorazione rossa, dalla quale ha pochissima tendenza a cristallizzare, riducendosi quasi sempre con la concentrazione ad un liquido sciropposo. Quest'ultimo diluito con acqua e trattato con soluzione di nitrato di argento si decolora completamente dando un precipitato fioccoso, color carnicino, del tutto insolubile in acqua e contenente soltanto Ir, SCN ed Ag. All'analisi quantitativa questo precipitato seccato su acido solforico ha dato risultati ben concordanti con la formola $Ir(SCN)^6Ag^3$.

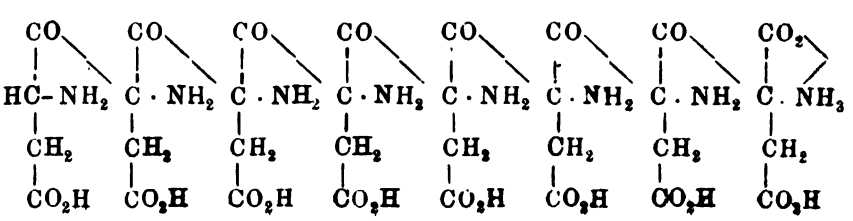
Se finora all'A. non è riuscito adunque di ottenere cristallizzato il sale potassico, questo iridosolfocianuro di argento, di una stabilità sorprendente di fronte anche agli agenti più energici, ottenuto appunto per doppio scambio dalla soluzione del sale potassico, dimostra chiaramente l'esistenza di irido-solfocianuri del tipo $[Ir(SCN)^6]X'_3$, intorno a quali l'A. sta tuttora estendendo le sue ricerche.

A. Mazzucchelli: *Sopra la cosidetta « regola di valenza » dei sali polibasici.*

L'A. riferisce sopra uno studio in corso intrapreso colla collaborazione dello studente M. Lombardi.

« Secondo quanto ha trovato Ostwald molti anni fa, l'aumento, colla diluizione, della conducibilità elettrica equivalente di sali alcalini polivalenti è proporzionale alla valenza dell'acido; è la cosiddetta Valenz-Regel (Bredig), regola empirica, che però ha servito come utile norma in molti casi.

La sua validità è stata confermata sino agli acidi esavalenti (mellitico); acidi di valenza superiore non se ne conosceva sin qui. Alcuni anni fa, uno di noi ebbe occasione di eseguire determinazioni sopra i sali sodici e potassici di un acido ottovalente, l'acido ottoaspartico, (v. Schiff U., Gazz. chim. ital., 1898, *a*, 49)



dalle quali risultò che in questo caso si hanno aumenti di conducibilità abbastanza piccoli, non in relazione colla elevata valenza dell'acido stesso. Riportiamo qui i valori ottenuti altre volte ed altri determinati recentemente, contrassegnando i primi con * (1)

Le determinazioni furono eseguite in ogni caso a 28°, coi metodi consueti, e i risultati sono espressi in ohm^{-1} cm^{-1} (V. Kohlrausch-Holborn, Leit. der Elektr.).

Ottoaspartati (2).

	* Sodico		* Potassico		Sodico	
$r =$ 32	45,8		67,95		45,6	
64	48,3		70,95		48,5	
128	51,9	$\Delta = 24,9$	75,5	$\Delta = 29,9$	52,0	$\Delta = 24,3$
256	56,85		81,25		56,8	
512	63,45		87,5		62,5	
1024	70,7		97,8		69,9	

Le differenze Δ tra la conducibità a 32 litri e quella a 1024 ammontano appena a 25-29, come per i sali di acidi tribasici poco conducibili, mentre per l'acido piridinpentacarbonico si ha 53,4, e 67,0 per l'acido mellitico. E a simili risultati si giunge se, non limitandosi alla sola differenza Δ, si esamina la variazione generale della conducibilità colla diluizione, coll'aiuto di una tabella, compilata dal Bredig (Zeit. phys. Chem., 13, 198) che permette di calcolare, mediante la valenza n dell'anione, la conducibilità limite Λ_∞ da una osservata Λ_v, secondo la formula $\Lambda_\infty = \Lambda_v + nC$, dove C è un valore quasi costante. Si trova così sufficiente concordanza del valore Λ_∞ per le varie diluizioni se si ammette trattarsi di un acido bibasico nel caso degli ottoaspartati sodici, e tribasico pel sale potassico.

Se poi, invece di considerare i valori assoluti del Δ, si considerano in relazione con quelli della conducibilità a 1024, come

(1) Le misure furono eseguite nell'Istituto fisico di Firenze, diretto dal Prof. Roiti; i derivati poliaspartici mi furono gentilmente favoriti dallo stesso Prof. Schiff.

(A. M.)

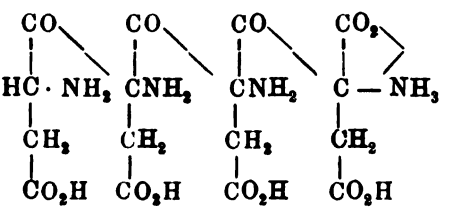
(2) Media di due determinazioni indipendenti.

è opportuno fare, sapendosi che Δ, più che un termine addittivo costante, sembra costituire una determinata frazione della conducibilità, allora i resultati migliorano un poco, ma non molto, perchè le percentuali relative sono 35-31, contro 43,8 per il mellitato, e 39,1 per il piridinpentacarbonato sodico; e sebbene il Mjöen in un caso analogo (Ber., 30, 1227) abbia cercato di dimostrare che il valore di Δ, anche riferito alla conducibilità limite, aumenta tanto più lentamente quanto più elevata è la valenza dell'acido, non ritengo che sia possibile ricavare da questi numeri la ottovalenza dell'acido in questione. Si potrebbe supporre che la regola di Ostwald non avesse più valore per valenze superiori al 6; ma, oltre che l'acido ottoaspartico dovrebbe in ogni caso avere almeno lo stesso Δ degli acidi esavalenti, le seguenti misure, eseguite sopra un acido dello stesso tipo a valenza inferiore, l'acido tetraspartico (Schiff, l. c.) provano che si tratta di qualcosa di diverso.

Tetraspartati.

	* Sodico (1)	*Potassico (1)	Sodico (2)
$v =$ 32	65,2	86,8	65,9
64	69,2	91,3	67,8
128	72,2	95,5	70,8
256	74,9	99,3	73,4
512	77,6	101,4	75,6
1024	78,9	103,5	76,8

Si hanno per Δ in misura assoluta i valori 13,7; 16,7; 10,9, e riferendoli alla conducibilità massima 17,3-16,2, numeri molto inferiori a quelli richiesti da un acido tetravalente come l'acido tetraspartico, la cui formula è



(1) Media di due determinazioni indipendenti.
(2) Interpolato da altra serie di diluizioni.

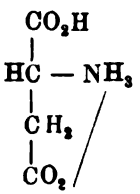
Qua evidentemente non si può dire che si sia passato il limite validità della regola di Ostwald, perchè gli acidi tetravalenti tora esaminati hanno fornito per Δ i seguenti valori:

Acido propargilentetracarbonico: 44,6 (assol.) 33,8 (rel).

» piridintetracarbonico: 43,1 (assol.) 33,4 (rel.).

Se anche qui si eseguisce colla tabella del Bredig il solito lcolo, si trova soddisfacente costanza di Λ_∞ facendo uso dei terini addittivi intermedi a quelli per un acido monobasico, e per r acido bibasico.

Potrebbe anche supporsi che la causa di questo comportamento ormale degli acidi poliaspartici risiedesse nei numerosi gruppi amidici che si trovano nelle loro molecole, in numero uguale ai uppi carbossilici, ma anche questa interpretazione viene comtata dal comportamento perfettamente normale del primo terine della serie, l'acido aspartico, monobasico alla fenolftaleina:



Ecco le conducibilità misurate pei sali di questo acido.

Aspartati

	* Sodico	* Potassico
32	69,4	91,8
64	73,0	96,6
128	75,1	99,8
256	77,1	101,3
512	78,5	102,6
1024	80,2	103,1

Qua Δ ha un valore perfettamente conforme a quello degli alacidi monobasici 10,8; 11,3 in valore assoluto, e 13,5 —; 11,0 relativo.

Ammettendo, come non pare da dubitarne, la reale otto- e tetravalenza degli acidi che Schiff ha chiamato otto- e tetraspartico, ritengo che la causa delle anomalie, sopra messe in chiaro, debba ricercarsi nella particolare struttura degli acidi stessi, dove i carbossili sono, per così dire, disseminati lungo una estesa catena di atomi, a differenza di quanto si osserva nei, poco numerosi invero, acidi penta- ed esavalenti finora esaminati, dove tutti i carbossili sono distribuiti intorno a un relativamente piccolo nucleo centrale. Per quanto le nostre formule siano una incompleta rappresentazione dello stato reale delle molecole organiche, non è però da dubitare che a una differenza di quelle corrisponda una differenza di questo, e quindi è lecito arguire che nelli acidi piridо- e benzolpolicarbonici i carbossili tanto ravvicinati fra loro possano meglio soggiacere a quella mutua influenza che si rivela nella peculiare variazione di conducibità dei loro sali osservata dall'Ostwald, mentre nel caso dell'acido ottoaspartico, dove i carbossili sono maggiormente distanziati, tale influenza si limiterebbe ai due o tre più vicini, avendosi così una variazione di conducibilità corrispondente a un acido di valenza inferiore.

Una simile interpretazione fa però nascere spontanea la domanda, quale sia la natura di questa influenza che i carbossili esercitano tra loro, e che si rileva, confusamente, nella variazione di conducibilità dei loro sali neutri (limitandoci agli acidi del carbonio).

Sulla regola empirica della valenza non si possono basare precisi ragionamenti ma in termini generali, e riferendomi a quanto si è osservato sinora relativamente agli ioni polivalenti, mi sembra fuori di dubbio che la causa ultima debba ricercarsene nella poca tendenza che vi è ad accumulare molte cariche elettriche sopra uno stesso ione. Simile riluttanza può manifestarsi in due maniere: o in un indebolimento della *energia* degli ultimi carbossili, per cui i loro sali nelle soluzioni più diluite soggiacerebbero a una idrolisi con relativo aumento di conducibilità (trattandosi di sali con basi forti) oppure in un ritardo della ionizzazione degli ultimi gruppi salini, che potrebbe aver luogo in quantità rilevante solo nelle soluzioni più diluite.

Anche senza misure sperimentali, si potrebbe forse discutere teoricamente il pro e contro delle due ipotesi, di cui è forse più

verosimile la seconda; ma se si tien conto: che non sappiamo nulla di sicuro sulla energia dei vari carbossili in acidi di valenza elevata; che non c'è relazione costante fra la energia dello acido e la ionizzazione dei suoi sali; che regna ancora oscurità quasi completa nella importantissima questione dell'equilibrio di dissociazione di elettroliti polivalenti, come d'altronde anche le curve di conducibilità dei sali di acidi polibasici (mellitico, piridici, ecc.) non hanno andamento così caratteristico da fare accogliere o escludere in misura assoluta la possibilità di una dissociazione idrolitica; per tutte queste ragioni non mi è parso superfluo ricorrere per questa questione ai risultati dell'esperienza.

In questi ultimi tempi si è quindi cominciato a misurare la conducibilità di sali sodici polibasici (includendovi naturalmente i derivati poliaspartici) in presenza di un eccesso di cloruro sodico o di soda caustica. Se l'aumento della conducibilità colla diluizione è dovuto alla produzione di nuovi cationi Na, questa deve essere retrocessa in modo pressochè uguale dal NaCl e dal NaHO, che hanno lo stesso iene attivo $\overset{+}{Na}$; se invece ha parte preponderante nel fenomeno la idrolisi, la influenza del NaHO deve essere molto maggiore del NaCl.

Le determinazioni sono state eseguite diluendo le soluzioni più concentrate, invece che con aq. pura, con soluzioni $\frac{N}{1000}$ di NaCl o di NaHO; in tal modo, evidentemente, non è costante il rapporto tra sale polibasico e cloruro o idrato alcalino, ma, partendo da un valore iniziale assai elevato per le soluzioni più concentrate, dove predomina di gran lunga il sale polibasico, si ravvicina all'unità per le soluzioni diluite. Peraltro si ha così il vantaggio che l'azione dell'aggiunta estranea è maggiore là dove è più necessaria, senza contare che si rende assai più attendibile il calcolo della conducibilità propria del sale polibasico (che fu eseguito sottraendo dalla conducibilità complessiva della soluzione quella, misurata, del solvente puro, coi calcoli e nelle forme solite a usarsi per l'acqua di diluizione; perchè alle diluizioni estreme si sa che la conducibilità del NaCl o NaHO, che deve essere sottratta dalla complessiva, è praticamente costante, mentre per le soluzioni più concentrate, dove certo il loro grado di dissociazione deve essere

influenzato dalla grande quantità di cationi Na provenienti dal sale organico, la correzione relativa costituisce solo pochi percento del valore complessivo. Occorre infine tener conto che si tratta di misure relative, e non esenti da un certo empirismo, come sempre dove si tratta della ionizzazione di elettroliti forti.

Le misure sono state effettuate al solito modo, alla temperatura di 25°, diluendo secondo le potenze del 2 nei soliti bicchierini di Arrhenius per le soluzioni in acqua e in cloruro sodico; per le soluzioni in soda, si aggiunse al solvente volumi calcolati di soluzione $\frac{1}{1}$N o $\frac{N}{10}$ del sale organico, secondo il metodo usato dal Kohlrausch (W. Ann., *26*, 1885, 161) che presenta notevolissimi vantaggi, e dovrebbe essere usato dai chimici assai più di sovente. Nel caso attuale esso era addirittura indispensabile.

Simile processo fu usato anche in alcuni casi per le soluzioni in NaCl o in acqua pura, e ciò spiega perchè non sempre le diluizioni si seguono secondo le potenze del 2, potendosi col metodo Kohlrausch adoperare qualsiasi serie di diluizioni.

Oltre che sui poliaspartati, sinora si sono fatte determinazioni sull'acetato, ossalato, citrato sodico in soluzione di NaCl e di NaHO, mentre le relative conducibilità in soluzione acquosa si sono ricavate, per interpolazione grafica, dai dati raccolti nel Manuale del Kohlrausch-Holborn.

Per evitare un inutile ingombro di numeri, riportiamo solo le conducibilità corrette, ma per dare un'idea delle quantità usate, raccolgo nella tavola seguente i rapporti tra equivalenti di sale organico ed equivalenti di NaCl o di NaHO alle varie diluizioni; (numeri medi, arrotondati).

v	32	64	100	256	320	512	1000
$\frac{\text{Na org.}}{\text{NaCl}}$	40	20	10	4	3	2	1

Ecco ora i numeri ottenuti nelle misure:

Acetato sodico.

	In acqua (K)	In NaCl	diff.	In NaHO	diff.
V = 32	79,6	74,1	5,5	72,7	6,9
100	84,2	77,3	6,9	75,0	9,2
320	87,8	79,9	7,9	75,2	12,6
560	89,4	80,2	9,2	75,5	13,9
1000	91,1	79,8	11,3	75,8	15,3

Ossalato sodico.

	In acqua (K)	In NaCl	Diff.	In NaHO	Diff.
32,6	101,1	94,7	6,4	94,6	6,5
109	111,1	102,9	8,2	96,4	14,7
462	119,3	109,7	9,6	98,6	20,7
560	120,0	109,2	10,8	99,1	20,9
1000	122,2	111,1	11,1	99,2	23,0

Citrato sodico.

	In acqua (K)	In NaCl	Diff.	In NaHO	Diff.
32	87	80,2	6,8	78,6	8,4
100	99,5	91,0	8,5	87,8	11,7
320	109,1	97,5	11,6	93,5	15,6
1000	117	98,3	18,7	95,2	21,8

In ogni caso la soda ha podotto una diminuzione della conducibilità maggiore che il cloruro sodico: e questo potrebbe far pensare che realmente la idrolisi fosse la causa dell'aumento di conducibilità dei sali; ma poichè si vede che questo influsso è forte anche nel caso, ad es, dell'acetato sodico, la cui idrolisi è stata misurata, e, straordinariamente piccola nelle soluzioni più concentrate, assume nelle diluitissime un valore appena apprezzabile, e non riconoscibile colla conducibilità, dobbiamo piuttosto riconoscere che si tratta invece di una regolarità generale, a determinare la quale senza dubbio hanno parte tanto il variato grado di ionizzazione del sale quanto quello dell'alcali, e che quindi si deve concludere che l'aumento di conducibilità dei sali polibasici è realmente dovuto a una progressiva ionizzazione dei vari gruppi carbossilici.

Ecco ora i numeri dei vari poliaspartati:

Ottoaspartato sodico.

v	In acqua	In NaCl (1)	Diff.	In NaHO	Diff.
32	45,6	45,0	0,6	39,2	6,4
64	48,5	47,5	1,0		
100	(50,7) (2)			40,6	10,1
128	52,0	50,2	1,8		
256	56,8	53,6	3,2		
320	(58,6)			41,6	17,0
512	62,5	55,9	6,6		
560	(63.4)			42,5	20,9
1024	69,9	58,5	11,4	37,2	32,7

Tetraspartato sodico.

	In acqua	In NaCl	Diff.	In NaHO
32	65,9	66,1	— 0,5	62,8
100	70,0	69,5	0,5	60,1
320	74,4	72,8	1,6	42,0
560	75,8	74	1,8	23,7
1000	76,8	75,4	1,4	7,5

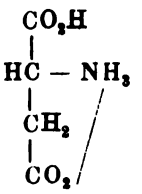
Aspartato sodico.

	In acqua	In NaCl	Diff.	In NaHO
32	69,4	64,9	4,5	61,0
100	(74,4) (2)	69,4	5,0	58,6
256	77,1	71,6	5,5	
320	(77,7)	71,8	5,9	40,3
560	(79,0)	73,4	5,6	22,5
1000	80,2	73,5	6,7	— 2,8

Giudicando dal significato immediato dei valori numerici, occorrerebbe concludere che nel caso dell'ottoaspartato, l'aumento di conducibilità, che sussiste in presenza del cloruro di sodio,

(1) Media di due determinazioni.
(2) Numeri interpolati.

ed è quasi totalmente annullato dalla soda caustica, sia dovuto quasi esclusivamente a una dissociazione idrolitica: e realmente, dall'andamento della conducibilità in acqua pura, sembra che non sia da escludere un certo grado di idrolisi nelle soluzioni più diluite. Senonchè, quello che si osserva negli altri derivati aspartici mostra che tale variazione della conducibilità deve essere interpretata altrimenti. Nel caso del tetraspartato la conducibilità, nonchè rimanere stazionaria, diminuisce, e fortemente, colla diluizione in ambiente alcalino; pel monoaspartato a 1000 litri la conducibilità del miscuglio è addirittura minore di quella dovuta alla sola soda, come lo mostra il segno negativo. Evidentemente in questi casi non si tratta più di una dissociazione rimandata indietro, ma ha avuto luogo nella soluzione qualche altro processo, e questo processo nel caso dell'acido monoaspartico non può essere che una salificazione del secondo carbossile che nelle condizioni ordinarie non apparisce alla titolazione, restando neutralizzato dall'ammide adiacente, secondo la formula (Winkelblech):



e ad analoga spiegazione deve necessariamente ricorrersi per l'acido tetraspartico, che pure, secondo Schiff, si titola come tetrabasico sebbene nella sua formula siano contenuti cinque carbossili. E questo ci mostra come, anche nel caso dell'acido ottoaspartico, la diminuzione di conducibilità nel passaggio dalla soluzione acquosa alla alcalina non è dovuta a una idrolisi retrocessa, ma a una salificazione parziale della soda, per opera del nono carbossile.

Effettivamente, che anche il secondo carbossile dell'acido aspartico sia capace di salificarsi, era stato già mostrato dal Winkelblech nel suo notevole lavoro sugli elettroliti anfoteri. (Zeit. phys. Ch., 36, 566). Questa salificazione però secondo le determinazioni del Winkelblech sarebbe assai limitata: già a 32 litri più della metà del sale relativo sarebbe idrolizzato, e a 1000 litri la scissione sarebbe praticamente completa.

Simile conclusione non concorda coi risultati delle misure soprariportate, dalla quale apparisce chiaro che per aversi una tale diminuzione di conducibilità a 1000 litri, se non tutta una gran parte della soda presente deve essersi trasformata in aspartato bibasico. Infatti, pare che il Winkelblech sia caduto in un singolare errore nei suoi calcoli basati sulla formola che dà il grado di idrolisi x,

$$M_v = \mu(1 - x) + \mu NaHO\, x$$

riferendo la conducibilità misurata M_v dell'aspartato bisodico, alla molecola, e quella μ, calcolata nell'ipotesi che questo sale non subisse idrolisi, riferendola all'equivalente, con che si hanno naturalmente numeri metà dei dovuti, e per un x un valore molto superiore al reale. Se si rifanno i calcoli introducendovi i numeri giusti (e, dopo le nostre osservazioni, non so se non sarebbe conveniente aggiungervi un termine di correzione per tener conto della diminuzione di conducibilità che subiscono i miscugli di sali alcalini, anche non idrolizzati, con alcali caustici) allora si trova che a 32 litri la idrolisi è assai piccola, e del 16 % a 1000 litri. Ad ogni modo sia per verificare la giustezza di questo accertamento, sia per trarne una norma per le analoghe determinazioni coll'acido ottoaspartico, che esporremo più sotto, si fecero esperienze di neutralizzazione graduale. Facendo la curva della conducibilità in funzione dell'alcali aggiunto, si sa, dai lavori di Kohlrausch e di Miolati, che la esistenza di vari carbossili diversamente energici si rivela con altrettanti punti di inflessione della curva. Simili determinazioni furono eseguite non preparando ed esaminando separatamente tante soluzioni diverse, ma aggiungendo successivamente l'alcali (N, o $\frac{N}{10}$) a una data soluzione di acido (200 cc.), secondo la disposizione del Kohlrausch, che è raccomandabilissima per misure di questo genere.

L'acido aspartico fu esaminato a tre concentrazioni diverse per vedere fino a che punto poteva riconoscersi l'acidità del secondo carbossile.

I risultati sono raccolti nella tabella seguente, dove le conducibilità sono riferite alla *molecola* dell'acido aspartico.

Acido aspartico

Una grammomolecola in circa 50 litri:

Equival. di NaHO aggiunti	Conducib. specifica
—	$40,71.10^{-5}$
0,3	55,09
0,7	97,88
1	136,2
1,25	182,6
1,5	227,4
1,75	273,2
2	330,9
2,5	517,0
3	706,6

Una grammomolecola in circa 200 litri.

—	23.10^{-5}
0,3	19,55
0,7	26,6
1	34,6
1,3	49,5
1,7	69,3
2	87,0
2,3	109,8
2,7	142,6
3	169,0

Una grammomolecola in circa 1000 litri.

—	$10{,}08.10^{-5}$
0,5	6,82
1	7,68
1,25	10,84
1,5	14,14
1,75	17,48
2	21,42
2,5	30,53
3	40,08

Si vede così che la presenza del secondo gruppo acido risulta evidente in tutte le neutralizzazioni; il gomito relativo si va solo un po' più smussando col procedere della diluizione, segno di idrolisi sempre più spinta; ma anche alla diluizione di 1000 litri esso è chiaramente riconoscibile; e ciò conferma l'errore in cui è incorso il Winkelblech.

Analoghe determinazioni furono fatte per l'acido ottoaspartico, ma ne tratteremo in ultimo.

Prima però di passare oltre, è da menzionare un'altra singolarità delle determinazioni precedenti, che non ha un riscontro in quanto si è pubblicato sinora. Subito dopo le prime aggiunte di alcali si ha una diminuzione della conducibilità, e un *minimum* della curva. Mi pare che si possa spiegare molto ragionevolmente questo *minimum*, se si ammette che la prima porzione di aspartato che si forma, il quale, come tutti i sali sodici, è quasi del tutto ionizzato, fa retrocedere il grado di ionizzazione dell'acido aspartico ancora libero, in modo che l'aumento di conducibilità dovuto agli ioni aspartici e sodici neoformati non viene a compensare la diminuzione dovuta agli ioni H, tanto più mobili, che vengono a sparire. E questa spiegazione è appoggiata dal fatto che il *minimum* in questione apparisce solo nelle soluzioni più diluite ($v = 200$, e soprattutto $v = 1000$) dove infatti l'acido aspartico deve essere più dissociato.

Si vede così che per le indagini sugli acidi poliaspartici non

può utilizzarsi la conducibilità in soluzione alcalina, per le complicazioni dovute al carbossile non rivelabile dagli indicatori; e occorre limitarsi a quanto può dedursi dalle soluzioni in cloruro sodico. Risulta da questo che la diminuzione di conducibilità dell'ottoaspartato per effetto di tale aggiunta è assai piccola, in valore assoluto, e appena paragonabile, per le diluzioni più spinte, a quella di un sale monovalente come l'acetato sodico, mentre in valore relativo (16 %) si avvicina già a quella di uno trivalente, citrato sodico. Neanche qua però nulla rivela la elevata valenza dell'acido ottoaspartico.

Un comportamento singolare mostra il tetraspartato, nel senso che la diminuzione di conducibilità è qua piccolissima e poco variabile colla diluzione, e a questo si ravvicina il monoaspartato, se non nel valore assoluto, che è abbastanza rilevante, per lo meno per la poca variabilità di simile diminuzione alle varie diluizioni. Potrebbe darsi che in questo fenomeno entrasse per qualcosa il carbossile non salificato, la cui ionizzazione progressiva compenserebbe in parte la diminuita ionizzazione dell'altro.

Per metterlo in chiaro, si determinò la conducibilità in soluzioni clorurato-sodica e acquosa, anche di sali acidi dell'ottoaspartico.

Si ebbero così i risultati che seguono (riferiti all'equivalente di sodio).

Ottoaspartato esasodico.

	In acqua	In NaCl	Diff.
32	60,3	60,4	— 0,1
64	65,7	65,2	0,5
128	72,2	70,4	1,8
256	78,8	74,7	4,1
512	85,7	78,7	7,0
1024	92,8	81,6	11,2

Ottoaspartato tetrasodico.

	In acqua	In NaCl	Diff.
32	65,1	65,0	0,1
64	70,9	69,0	1,9
128	76,5	73,3	3,2
256	82,2	77,5	4,7
512	87,7	81,1	6,6
1024	94,5	82,4	12,1

Esaminando anzitutto le conducibilità in soluzione acquosa, si vede che esse sono più elevate di quelle dell'ottoaspartato neutro, e poichè tale conducibilità è dovuta, oltre che alla ionizzazione dei gruppi salini, a quella dei carbossili tuttora acidi, se ne deduce che questi sono abbastanza fortemente ionizzati, a somiglianza di quanto si osserva nei mellitati, e a differenza dei citrati, dove gli altri carbossili sono di forza notevolmente inferiore al primo. Nonostante questo, però, la diminuzione di conducibilità per la presenza del cloruro sodico sussiste, e all'incirca nello stesso grado come nel sale ottobasico neutro.

Non può dunque sussistere la spiegazione sopra proposta per l'acido tetraspartico, il cui comportamento anormale non si è finora potuto studiare sperimentalmente in modo completo, per mancanza momentanea di materiale.

Infine si è provata anche la neutralizzazione graduale dell'acido ottoaspartico, in soluzione di cui si era determinato il titolo alla fenolftaleina. Si ebbero i risultati raccolti nella tabella che segue:

Acido ottoaspartico.

Una grammomolecola in circa 200 litri.

Equiv. NaHO aggiunti	Conducib. specifica
—	$76{,}13.10^{-5}$
1	67,2
2	83,4
3	109,7
4	136,6
5	164,3
6	187,5
7	207,1
7,5	216,2
8	224,1
8,3	231,8
8,75	241,2
9	247,3
9,5	262,6
10	281,5

Non è possibile riconoscere propriamente, dalle variazioni della conducibilità, la presenza di tutti gli otto carbossili dell'acido, cosa che del resto non era neppur molto da sperare teoricamente, ma esaminando più intimamente l'andamento delle varie branche della curva, mi pare che se ne possano trarre ragioni per concludere che l'ottoaspartico è un acido, se non proprio ottobasico, per lo meno di valenza elevata. Infatti, dopo il primo tratto discendente col *minimum* relativo, corrispondente alla disparizione delli H-ioni provenienti dal carbossile più forte, si ha un tratto ascendente abbastanza ripido, corrispondente alla produzione di cationi Na ed anioni relativi, a spese degli altri carbossili meno dissociati. E questo corrisponde a quanto si osserva nelle neutralizzazioni ordinarie; ma dopo questi due tratti se ne ha un terzo, meno inclinato, in cui la conducibilità si risente relativamente poco delle ulteriori aggiunte di soda. Se ricordiamo quanto si è sperimentalmente provato nella prima parte di questo lavoro, che cioè la diversa conducibilità dei sali polibasici in soluzione concentrata e in diluita non è dovuta a idrolisi più o meno progredita, ma a diversa ionizzazione de' vari gruppi salini, mi sembra che se ne debba di necessità concludere che il tratto meno ascendente è dovuto alla salificazione di quei carbossili che, come sali, sono poco ionizzati alla concentrazione sperimentata. E' chiaro che solo un acido contenente molti carbossili nella sua molecola potrebbe presentare tante varazioni di comportamento alla neutralizzazione graduale.

Del resto dobbiamo notare che, se i punti d'inflessione non sono così spiccati da permettere di concludere categoricamente per la ottovalenza dell'acido, non sono neppure tanto poco distinti da non far riconoscere persino la esistenza del nono carbossile, identificabile pel fatto che, dopo resa neutra ai comuni indicatori la soluzione mediante 8 equivalenti di soda, per aggiunta ulteriore di alcali non si ha subito un'ascensione rapida della curva, per la introduzione dei nuovi OH-ioni, ma un tratto intermedio di inclinazione un po' minore, per la formazione del sale monobasico, parzialmente idrolizzato.

Il Prof. Rimini presenta a nome dei soci Prof. Bruni e Plancher una proposta tendente a garantire le discussioni sulle me-

morie presentate dai soci assenti alle sedute della nostra Società. La Società delibera di rimandare il trattamento di tale questione alla seduta prossima, dando incarico al Prof. Rimini di riferire in proposito.

Il V. Presidente — L. BALBIANO

Il Segretario — I. BELLUCCI

Tip Failli.

RENDICONTI
DELLA
SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 10. Anno III 1905.

Seduta dell'11 Giugno 1905.

Presiede il V. Presidente Prof. Balbiano.

Sono proclamati nuovi soci i Signori:

Dott. Pietro Magni (Pisa).

Dott. Igino Barboni (Pisa).

Dott. Francesco Rampichini (Roma).

È proposto a nuovo socio il Dott. Aldo Mieli dai Dott. Ulpiani e Bellucci.

Il Presidente riferisce che nel giorno di Lunedì 5 u. s. i Prof. Paternò, Balbiano, Ciamician e Körner (Presidente della Società chimica di Milano) si sono recati dal Ministro della P. I. per presentargli l'ordine del giorno approvato dalle Società chimiche di Roma, Milano e Torino, ordine del giorno che riguardava, come è noto, i provvedimenti da prendersi per le cattedre di chimica vacanti nei nostri Istituti di studi Superiori, nonchè l'istituzione di nuove cattedre di chimica speciale. Il Ministro della P. I. ha dichiarato alla Commissione suddetta che non poteva per ora promettere l'istituzione di nuove cattedre di chimica speciale fino a che non lo avesse concesso un maggiore assegno di fondi al bilancio della P. I., ma che prendeva impegno formale che per quelle cattedre di chimica le quali trovansi nelle tabelle dell'organico e sono tuttora vacanti si sarebbe subito provveduto con l'apertura di regolari concorsi.

I soci ringraziando la Commissione che ha presentato l'ordine del giorno a S. E. il Ministro, sperano che le promesse fatte di apertura immediata di concorsi alle cattedre vacanti sieno mantenute e ciò specialmente nell'interesse degli studi sperimentali ai quali gli incarichi recano grave nocumento.

Essendo assente il socio Prof. Rimini che doveva riferire in-

torno ad una proposta riguardante il regolamento della nostra Società, inviata dai soci Prof. Bruni e Plancher, si delibera di rimandare tale discussione alla seduta veniente.

Si fanno quindi le seg. comunicazioni scientifiche:

F. Giolitti e **G. Bucci**: *Sui solfati uranosi.*

La variazione delle condizioni di formazione e le differenze delle tensioni di vapore dimostrano l'esistenza dei sali $U(SO_4)_2\,8H_2O$; $U(SO_4)_2 7H_2O$; $U(SO_4)_2\,4H_2O$; $U(SO_4)_2\,2H_2O$ e $U(SO_4)_2$.

Lasciando ad un ulteriore studio le condizioni di esistenza dell'eptaidrato e del biidrato, come pure quelle del solfato uranoso basico $UOSO_4\,2H_2O$, gli autori studiano le condizioni di equilibrio del sistema $U(SO_4)_2 4H_2O$ — $U(SO_4)_2 8H_2O$ — acqua, dimostrando che in un intervallo di circa 90° C. (fra circa 18° e 105°) il solfato ottoidrato esiste in soluzione allo stato di equilibrio metastabile; è questo, (fra i casi analoghi), l'esempio più rimarchevole di tale tipo di equilibrio, e dà luogo ad interessanti osservazioni. Le curve di solubilità dei due idrati si tagliano verso 18° C., ma, in causa della proprietà accennata, la trasformazione può essere osservata a temperature variabilissime, sia col metodo termometrico, sia col microscopico.

D. Venditori: *Sulla riduzione dei ferricianuri alcalini.*

In uno studio che sta compiendo sul passaggio di alcuni sali inorganici complessi dalle forme di ossidazione superiori a quelle inferiori, per opera limitata di vari riduttori, l'A. ha iniziato tali ricerche a partire dai ferricianuri alcalini.

Questi, come è noto, si comportano diversamente in soluzione acquosa sotto l'azione dei diversi riduttori (acido solfidrico, anidride solforosa, idrossilammina, idrazina, ecc.) nel mentre danno in ogni caso un rendimento maggiore o minore di ferrocianuro alcalino. L'A. per ora ha compiuto lo studio dell'azione riducente che esercita in tal caso l'acido solfidrico, il quale dà luogo ad un processo di riduzione ben netto, e tale che lo ha condotto ad interpretare questa riduzione in modo diverso da quello che molti anni or sono fece in proposito il Williamson (Ann. der pharm., *57*, 237, 1846).

Per azione del gas solfidrico il ferricianuro potassico in soluzione acquosa si trasforma, lentamente a temperatura ordinaria, rapidamente a caldo, soltanto in parte in ferrocianuro potassico, mentre contemporaneamente si forma un precipitato dapprima di un color verdognolo e che poi si cambia in uno stabile di colore celeste chiaro: si libera un po' di zolfo, e si svolge acido cianidrico.

L'A. ha preso in esame questo precipitato color celeste: dopo averlo esaurito con solfuro di carbonio in Soxhlet, per liberarlo dallo zolfo cui era frammisto, lo ha sottoposto, seccato a 100°, all'analisi qualitativa e quantitativa, ed è risultato da queste trattarsi di ferrocianuro ferroso bipotassico $FeCy^6FeK^2$.

Allo scopo di seguire quantitativamente questa reazione tra acido solfidrico e ferricianuro potassico, l'A. è partito da una quantità pesata di ferricianuro potassico purissimo, essicato a 100°. Ha fatto attraversare la soluzione acquosa di questo sale da una corrente di acido solfidrico, evitando per quanto era possibile l'azione dell'aria, e protraendo il passaggio del gas per circa quattro ore, durante le quali il recipiente contenente la soluzione era mantenuto su bagno-maria bollente. Dopo aver lasciato raffreddare il liquido in corrente d'acido solfidrico, ha separato il precipitato formatosi, raccogliendo questo su filtro tarato, esaurendolo con solfuro di carbonio, seccandolo a 100° e pesandolo. La soluzione filtrata, evaporata a secco su bagno-maria, dava d'altra parte la quantità di ferrocianuro potassico formatosi, la quale veniva pesata dopo essere stata essicata fino a costanza di peso tra i 100°-105°.

Per tal modo si pesava il ferrocianuro potassico allo stato anidro, poichè questo sale perde completamente le sue molecole d'acqua di cristallizzazione a 100°-105°, onde in definitiva si partiva dal ferricianuro anidro e si pesava il ferrocianuro formatosi pure allo stato anidro

Dai risultati ottenuti in numerose prove l'A. ha dedotto la seguente equazione:

$$6\,FeCy^6K^3 + 3\,H^2S = 4\,FeCy^6K^4 + FeCy^6FeK^2 + 6\,HCy + 3\,S$$

mentre stando a quello che asserisce il Williamson (loc. cit.) l'equazione sarebbe andata nel senso:

$$8\,FeCy_6K_3 + 3H_2S = 6\,FeCy_6K_4 + 2\,FeCy_6H_3 + 3\,S =$$

$$= 6\,FeCy_6K_4 + 2\,FeCy_3 + 6\,HCy + 3\,S$$

in grande discordanza con i risultati sperimentali dall'A. ottenuti.

L'A. presentemente si sta occupando dell'azione che altri mezzi di riduzione esercitano sui ferricianuri alcalini.

Il V. Presidente
L. BALBIANO

Il Segretario
I. BELLUCCI.

Tip. Failli.

RENDICONTI
DELLA
SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 11. **Anno III** **1905.**

Seduta del 25 giugno 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

È proclamato socio il Dott. Aldo Mieli.

È proposto a nuovo socio il Dott. Francesco Alessandrini dai Dott. Ulpiani e Bellucci.

Si fanno le seguenti comunicazioni scientifiche:

Mario Levi-Malvano: *Gli idrati del solfato di berillio.*

Nella serie degli idrati d'un sale, normalmente ciascun idrato è stabile in un certo intervallo di temperatura, al di là dei limiti del quale diventa labile in contatto con un altro idrato più ricco o più povero d'acqua. Gli autori che trattano questo argomento, adoperando come criterio di classificazione la regola delle fasi, sia che considerino i sistemi di sale e acqua come univarianti, formati di tre fasi, due idrati e soluzione (Duhem), sia che li considerino come invarianti, formati di quattro fasi, due idrati, soluzione e vapore (Roozeboom), lasciano in generale da parte un altro caso che si presenta qualche volta, quando due idrati hanno curve di solubilità e di tensione di vapore con andamento parallelo e che non giungono a tagliarsi. Questo è in certo qual modo in contraddizione colla regola delle fasi. Infatti noi abbiamo una soluzione che può fornire due precipitati diversi, quindi un sistema invariante che dovrebbe trovarsi in equilibrio ad una data temperatura. Il solfato di sodio, il solfato di bario e il solfato di cadmio offrono degli esempi di questo modo di comportarsi. Io ne ho trovato un altro esempio nel solfato di berillio. L'unico idrato sconosciuto e adoperato sempre a tutti i lavori sul solfato di berillio era il tetraidrato: si era poi affermata l'esistenza di un eptaidrato,

ma era stata contestata. Io ho provato l'esistenza di quattro idrati, esa-tetra-bi- e monoidrato, e studiate le condizioni di stabilità dell'intiera serie. L'esaidrato fonde parzialmente verso i 78°,8 cambiandosi in biidrato, il tetraidrato presenta un punto di trasformazione verso i 112°,6 producendo pure del biidrato e il microscopio permette di osservare tanto i prismi del biidrato quanto gli ottaedri del tetraidrato e le loro reciproche trasformazioni. D'altra parte la soluzione di esaidrato congelata fornisce un crioidrato costituito di ghiaccio e esaidrato, e la soluzione di tetraidrato congela analogamente in un miscuglio di ghiaccio e tetraidrato. Le curve di solubilità dell'esa- e del tetraidrato sono poco distanti l'una dall'altra, hanno andamento parallelo e non si tagliano; l'esaidrato è più solubile del tetraidrato quindi rappresenta la combinazione meno stabile e ciò spiega perchè è così difficile ottenerlo. Ora si può supporre che le due curve giungano a tagliarsi al disotto del punto crioidratico, quindi fuori dei limiti della possibilità, ma in questo caso il campo di stabilità dell'esaidrato sarebbe al disotto di questo punto, e tutta la curva esistente fino a circa 79° rappresenterebbe un enorme ritardo nella trasformazione in tetraidrato. Il van t'Hoff osserva a proposito dei numerosi casi di ritardo osservati fin qui nello studio degli idrati che si presentano più numerosi e importanti nei sali, in cui il metallo ha valenza maggiore e l'acido basicità più forte, così nel solfato di torio trivalente si osserva un caso di ritardo molto forte. Pel solfato di berillio bivalente questo enorme ritardo, che supererebbe tutti i casi osservati fin qui, appare quindi ingiustificato. Si può anche supporre che le proprietà dell'esaidrato e del tetraidrato di solfato di berillio rappresentino una deviazione sull'andamento normale degli idrati, analogamente al comportamento dei gas che si allontanano dal comportamento ideale dei gas perfetti. Forse si può far rientrare il caso di questi idrati nella regola del Montier, che dice che tutte le volte che la termodinamica prevede che un certo stato di un sistema sarà uno stato d'equilibrio questo si verifica sempre sperimentalmente, ma quando la termodinamica prevede che in un certo stato un sistema subirà una modificazione può darsi invece benissimo che stia in equilibrio. Si tratterebbe così di uno di quei numerosi casi di falso equilibrio che fanno eccezione alla regola delle fasi. I due idrati stanno in equilibrio

in presenza della soluzione mentre secondo la termodinamica dovrebbero trasformarsi l'uno nell'altro. Il Wirouboff e l'Etard citano nei loro lavori sulle soluzioni qualche esempio di questo comportamento cioè di soluzioni capaci di fornire un miscuglio di due idrati diversi come il solfato di cerio, il bicromato di rubidio, il cloruro di stronzio. Quello che è certo si è che analogamente a quanto avviene pei solfati di sodio, di bario e di cadmio anche nel solfato di berillio la combinazione meno stabile si può preparare solo da soluzioni soprasature. Recentemente C. Q. Parsons, che ha pubblicato un lavoro sull'equilibrio $BeO - SO^2 - H^2O$ ha tentato inutilmente di ottenere l'eptaidrato di cui si trova menzione nella letteratura. Io non ho potuto preparare l'esaidrato di solfato di berillio che preparando soluzioni fortemente concentrate, sciroppose e gialliccie di solfato di berillio e facendole solidificare istantaneamente a temperatura ordinaria. Una volta ottenuto poi l'esaidrato mostra una certa inerzia a trasformarsi in tetraidrato e anche da soluzioni non soprasature cristallizza bene.

G. Ongaro: *Sopra un allofane del M. Civillina e sua genesi.*

L'A. ha iniziato delle ricerche sulla natura chimica di alcune incrostazioni di un colore verde-azzurro che si rinvengono abbastanza frequenti nel Monte Civillina (Recoaro), nei pressi di una antica galleria che serviva un tempo per l'estrazione della galena. Queste incrostazioni venivano considerate come costituite da carbonato di rame, proveniente dalla decomposizione della calcopirite, molto comune in quei luoghi, per opera degli agenti atmosferici.

Separate con la massima cura queste incrostazioni dal materiale di colore nero, al quale sono fortemente aderenti, l'A. le ha sottoposte all'analisi ottenendone i seguenti risultati:

SiO^2	22,976
Al^2O^3	38,253
CuO	1,184
H^2O	37,738
	100,151

donde può ricavarsene la formola generale:

$$SiO^2 , Al^2O^3 + 5 H^2O$$

Trattasi quindi di un *allofane* con quantità più o meno variabile di silicato idrato di rame che gli comunica la colorazione verde-azzurra. Questo minerale, che è ancora nuovo per il Veneto, può interessare per quanto riguarda la sua genesi che l'A. si è appunto proposto di studiare dal punto di vista geochimico. Ha iniziato perciò delle ricerche a partire dal materiale nero nel quale, secondo l'A., deve ricercarsene l'origine. Il materiale nero presenta la seguente composizione chimica:

Perdita con la calcinazione.	39,119
Al^2O^3	31,400
SiO^2	18,600
MnO	4,373
FeO	0,216
PbO	2,238
CuO	2,257
ZnO	0,930
S	0,318
	99,451

In qualche punto il minerale si presenta fortemente alterato dando origine ad una polvere amorfa bianca della seguente composizione:

H^2O	43,650
SiO^2	15,664
Al^2O^3	39,715
CuO	0,763
	99,792

C. Ulpiani e **M. Cingolani**: *Sulla fermentazione della guanina.*

Gli AA. sono riusciti ad isolare dal letame di colombaia (colombina) l'agente non ancora conosciuto della fermentazione della guanina. Il metodo usato per l'isolamento è stato quello stesso seguito da uno di essi [1] per isolare il batterio dell'acido urico. Soluzioni acquose sature di guanina, sterilizzate, se vengono in-

[1] C. Ulpiani, Sul batterio dell'ac. urico. Gazz. chim. ital., XXXIII, II, pag. 93.

nestate con questo microrganismo isolato allo stato di coltura pura, e mantenute a 30°-35°, già dopo 2-3 giorni non danno più affatto la reazione caratteristica della guanina, che prima dell'innesto davano nettissima, mentre il liquido diventa dapprima opalescente e poi leggermente intorbidato. La reazione della guanina consiste, come si sa, nello svaporare sino a secchezza in capsula di porcellana, dopo aggiunta di qualche goccia di acido nitrico, il liquido in cui è sciolta: si ottiene così un residuo giallo che per aggiunta di qualche goccia di potassa diventa rosso: la reazione è sensibilissima, e svela tracce minime di guanina. Le stesse soluzioni acquose sature di guanina sterilizzate, ma non innestate con il microrganismo in parola, lasciate a sè, danno ancora nettissima, dopo 5-7 mesi, la suddescritta reazione.

Il microrganismo che fermenta la guanina, isolato dagli AA. appartiene alla classe dei cocco-batteri: è rappresentato prevalentemente da forme a corti bastoncini, lunghi circa 2 μ, con le due estremità rigonfiate e più rifrangenti, piuttosto grossi e tozzi, nettamente capsulati: queste forme viste in direzione verticale assumono l'aspetto di grossi cocchi isolati e capsulati; si presenta pure sotto forma di grossi filamenti lunghi 6-8 μ, risultanti da 3-4 segmenti abbastanza netti e distinti, forniti di un'unica capsula, e tali filamenti aumentano di numero coll'invecchiare della coltura.

Il microrganismo non resiste alla decolorazione col metodo del Gramm ed è mobilissimo: specialmente le prime forme sono dotate di movimenti vivacissimi, ma anche i filamenti hanno movimenti abbastanza vivaci a zig-zag.

Il batterio della guanina si sviluppa in tutti i mezzi di coltura contenenti guanina, ma anche assai bene nei comuni mezzi colturali, brodo peptonizzato, agar-agar, gelatina, ecc: intorbida uniformemente il brodo, formando un deposito polveroso sul fondo e un velo azzurrognolo evidentissimo in superficie, ma senza dar luogo a formazione di fiocchetti sospesi: per strisciamento su agar-agar a becco di flauto dà luogo a formazione di colonie grandi, staccate, rotonde, bianco-azzurrine, pianeggianti, a contorno netto, omogenee, che già al 2° giorno confluiscono a formare una patina bianca, continua, sottile, umidiccia, liscia: l'acqua di condensazione s'intorbida; in gelatina a piatto dà colonie piccole, rotonde, bianche, umidiccie, piuttosto pianeggianti, a contorno regolare

senza aloni periferici, che microscopicamente risultano costituite da una massa finamente granulosa, omogenea, a bordo finamente seghettato e piccolo centro più spesso e rifrangente, irregolare, non fluidifica la gelatina.

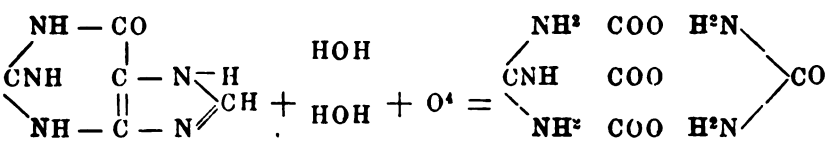
In riguardo al modo come procede la fermentazione e quindi la demolizione della molecola della guanina, gli AA. non hanno potuto eseguire ricerche esattamente quantitative a causa della scarsissima solubilità della guanina: ma essi però sono riusciti ad isolare i prodotti ultimi della fermentazione, adoperando grandi quantità di soluzione satura di guanina. A questo riguardo essi hanno preparato in un grande boccione un liquido costituito da 8 litri di acqua distillata in cui era disciolto circa 1 grammo di guanina, più una piccola quantità dei sali necessari al ricambio materiale del microrganismo.

Tale liquido, di debolissima reazione alcalina, ma che dava nettissima la reazione della guanina, dopo essere stato sterilizzato, venne innestato con il Bact. della guanina, e tenuto in termostato a 35°. Dopo 6 giorni il liquido era leggermente intorbidato, non dava più affatto la reazione della guanina e presentava invece reazione alcalina molto più evidente e spiccata che prima dell'innesto. In esso fu dimostrata la presenza di CO^2, facendo gorgogliare aria, privata di anidride carbonica per ripetuti lavaggi in soluzione concentrata di KOH, prima traverso il liquido stesso e poi traverso una soluzione limpida di barite, che s'intorbidò fortemente. Inoltre il liquido fermentato, svaporato sino a secchezza lasciò un residuo, solo in parte solubile nell'alcool assoluto: dalla soluzione alcoolica cristallizzò una sostanza bianca, splendente in lunghi aghetti prismatici, insolubile in etere, fondente al 32°, che per il suo aspetto cristallografico, per le sue proprietà e specialmente per i caratteri del precipitato, bianco voluminoso, che dava con soluz. di nitrato mercurico, fu identificata per *urea*. La parte del residuo insolubile in alcool venne disciolta in acqua e trattata con una soluzione satura a freddo d'acido picrico: s'ottenne così un precipitato giallo-voluminoso, che venne cristallizzato e per la sua forma cristallina per il suo punto di fusione (276°) e per la percentuale di azoto che conteneva (azoto trovato 29,9 % calcolato per $CH_5N_3 . C_6H_2OH(NO_2)^3$ 29,2 %) fu identificato per *picrato di guanidina*.

Perciò i prodotti ultimi della fermentazione della guanina sono rappresentati da CO^2, urea, e guanidina e quindi tale fermentazione può essere rappresentata con la seguente equazione chimica:

$$C^5H^5N^5O + 2H^2O + O^4 = CO(NH^2)^2 + CNH(NH^2)^2 + 3CO^2$$

Anche in questo caso, come nella fermentazione dell'acido urico, si tratta evidentemente di due processi, uno idrolitico, mercè il quale si distaccano i due gruppi laterali della molecola della guanina sotto forma l'uno di guanidina, l'altro di urea, e un processo ossidativo, mercè cui l'asse tricarbonico centrale viene completamente bruciato:



Che questa sia una vera e propria fermentazione è provato sia dal fatto che lo sviluppo del microrganismo è enorme nel liquido di coltura costituito da una soluzione satura di guanina e sali, e raggiunge il suo massimo al 2° giorno dall'innesto, sia dal fatto che già al 2°-3° giorno di coltura manca completamente nel detto liquido la reazione sensibilissima della guanina, il che dimostra che questa è stata completameute scissa.

Gli AA. fanno anche rilevare che, come è stato da essi provato in un precedente lavoro [1], il Bact. dell'acido urico non si sviluppa nel liquido di coltura alla guanina nè attacca menomamente questa, così il Bact. della guanina, da essi ora isolato, non attacca affatto l'acido urico, nè si sviluppa menomamente nel liquido di coltura all'acido urico.

Inoltre anche nella fermentazione della guanina si nota lo stesso fenomeno accennato per la fermentazione dell'acido urico, ossia che, specialmente nei liquidi di coltura costituiti da soluzioni sature rispettivamente di guanina e di acido urico e sali, già al

[1] C. Ulpiani e M. Cingolani, sul meccanismo bio-chimico della fermentazione dell'acido urico, Gazz. chim. ital., XXXIV, II.

2° giorno dall'innesto per la prima e al 3°-4° per il secondo, si osserva che prendono la prevalenza sulle forme bacillari isolate, le forme filamentose, che possono considerarsi regressive, e cominciano a comparire dei corpuscoli protoplasmatici piccolissimi, amorfi, inattivi, il cui numero va sempre aumentando coll'invecchiare della coltura, sino a che al 7°-8° giorno per la guanina e al 10°-12° giorno per l'acido urico, quando le colture si manifestano sterili, le forme bacillari sono quasi totalmente scomparse e non si vedono che ammassi dei suddetti corpuscoli protoplasmatici amorfi. Questo è evidentemente un fenomeno batteriolitico, e appunto gli AA. presentemente si stanno occupando di vedere se tale fenomeno possa esser messo in rapporto e sino a qual punto sia con le recenti vedute intorno alla batteriolisi e all'autolisi, sia con il processo fermentativo stesso.

C. Ulpiani e **G. A. Rodano**: *Elettrosintesi nel gruppo degli oximido-eteri.*

Gli AA. comunicano i risultati delle loro esperienze sull'elettrolisi dei sali degli oximido-eteri.

Finora sono stati sperimentati i sali dell'*etere oximido-malonico*, dell'etere *α-oximido propionico* e dell'etere *α-oximido butirrico.*

Per la preparazione dell'etere oximido-malonico si è seguito il metodo di Bouveault e Wahl, consistente nel far passare una corrente di nitrito di metile secco in una soluzione di malonato sodico d'etile.

La preparazione dell'etere α-oximido-propionico, fu fatta seguendo il metodo di Lepercq facendo agire nitrito sodico sul bromopropionato d'etile, ed anche col suo metodo — con qualche lieve modificazione — fu ottenuto l'etere α-oximido-butirrico facendo agire nitrito sodico sull'etere etil bromo-butirrico.

Di questi eteri furono portati all'elettrolisi le soluzioni dei sali: sale sodico dell'etere oximido-malonico, sali potassici degli eteri *α-oximido-propionico* ed *α-oximido-butirrico* :

$$\begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ C = NONa \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} \quad ; \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C = NOK \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} \quad ; \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C = NOK \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

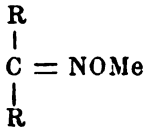
La concentrazione della soluzione acquosa era — in tutti e tre i casi — del 2 $^1/_2$ $^0/_0$; la corrente che si faceva passare aveva una intensità variabile da 0,2 a 0,25 ampères. La cellula elettrolitica era costituita — in tutte le esperienze — da un Becker in cui penetravano due elettrodi di platino.

Durante l'elettrolisi si verificò sempre questo fenomeno: mentre al polo negativo avveniva un energico svolgimento di idrogeno, al polo positivo non avveniva visibile sviluppo d'ossigeno. A mano a mano che progrediva l'elettrolisi apparivano nell'elet trolita delle goccioline oleose, giallo-verdastre, che andavano aumentando di numero e di grossezza e finivano per raccogliersi in grosse gocciole in fondo al Becker. L'elettrolita veniva filtrato su piccolo filtro ove rimaneva l'olio; questo veniva sciolto in etere e, in un piccolo separatore, dibattuto con acque ammoniacali. Dopo separazione ed evaporazione dell'etere l'olio veniva seccato in essiccatore su acido solforico ed analizzato.

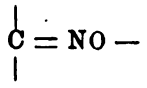
Gli AA. credono di esser giunti a tre composti elettrosintetici, dovuti all'accoppiamento degli anioni degli eteri oximido-malonico, α-oximido-propionico ed α-oximido-butirrico, ed a conforto della loro opinione adducono i seguenti fatti. In primo luogo l'aspetto fisico dei composti ottenuti dopo l'elettrolisi è diverso da quello degli eteri che si sottoponevano all'azione della corrente elettrica; tranne l'etere oximido-malonico, che è liquido anch'esso, l'etere α-oximido propionico e l'etere α-oximido-butirrico sono ambedue cristallini: il primo fonde a 94°, il secondo a 51°. I prodotti dagli AA. ottenuti dopo l'elettrolisi sono tutti e tre oleosi e non cristallizzano in nessun modo. Inoltre il fenomeno del non visibile sviluppo d'ossigeno al polo positivo, durante l'elettrolisi, dimostra come l'etettrosintesi avvenga, essendo questa mancanza d'ossigeno fenomeno proprio dei processi elettrosintetici in cui per la copula degli anioni al polo positivo, è impedita un'ulteriore azione dell'anione sul solvente. Di più, gli eteri di partenza sono solubilissimi in alcali, dando i loro sali, mentre i nuovi prodotti sono affatto insolubili in alcali. Gli eteri di partenza — come oximido-composti — non danno la reazione di Liebermann, mentre i nuovi prodotti danno questa reazione in modo evidentissimo.

Ora, come si sa, la reazione di Liebermann è caratteristica dei veri nitroso-composti, cioè di quei composti che contengono il

gruppo NO attaccato ad un carbonio che non ha alcun atomo mobile d'idrogeno. Quindi bisogna ammettere che i composti del tipo:

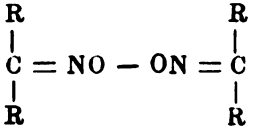


sotto l'azione della corrente elettrica si scindano nel metallo che va al polo negativo con sviluppo d'idrogeno, ed in un anione:



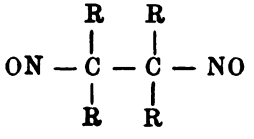
che va al polo positivo. Al polo positivo gli anioni si saldano due a due, dando luogo a composti in cui non v'è più idrogeno ossimidico e che quindi sono incapaci di dar sali ed invece presentano la reazione di Liebermann.

Evidentemente il saldamento degli anioni può compiersi in due modi: o secondo lo schema:



(1)

ovvero secondo lo schema:



(2)

Fra i due tipi gli AA. non possono finora con sicurezza decidere, tuttavia, appoggiandosi ai numerosi esempi di elettrosintesi sin qui eseguite, in cui la unione degli anioni avviene sem-

pre per mezzo del carbonio, propendono per la formula (2):

$$ON-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}-NO,$$

ed hanno attualmente in corso degli studii per definire la questione.

Il Presidente
E. PATERNO'

Il Segretario
I. BELLUCCI

Tip. Failli.

RENDICONTI

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 12. **Anno III** **1905.**

Seduta del 9 luglio 1905.

Presiede il V. Presidente Prof. Balbiano.

È proclamato socio il Dott. Francesco Alessandrini (Roma).

È proposto a nuovo socio il Dott. Nazzareno Tarugi dai Prof. Paternò e Manuelli.

Si comunica una lettera inviata dal « Department of Commerce and Labor » di Washington, con la quale si propone il cambio del bollettino, pubblicato da tale dipartimento, con i Rendiconti della Società Chimica di Roma. Si delibera di effettuare questo cambio.

Si stabilisce che prima delle vacanze sia ancora tenuta un'altra seduta della nostra Società (il 23 luglio corr.).

Si fanno quindi le seg. comunicazioni scientifiche:

Giuseppe Oddo ed **Ernesto Puxeddu**: *Riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli per mezzo della fenilidrazina.* (1ª comunicazione).

La riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli si otteneva finora per mezzo dello zinco ed acido acetico, o meglio dello stagno ed acido cloridrico; ma, come gli AA. hanno avuto occasione di mostrare a proposito delle loro ricerche sugli azoeugenoli (Gazz. chim. ital., XXXV, 55 e 74) il processo è alquanto lungo e il rendimento scarso, a cagione della facile alterabilità degli aminofenoli a contatto di quei reattivi.

Essi perciò hanno voluto ricercarne un altro più conveniente e i loro tentativi furono largamente ricompensati da successo impiegando come riduttore la fenilidrazina.

L'azione di essa sugli ossiazocomposti era già stata studiata frequentemente allo scopo di ricercare se quei corpi si dovessero considerare o no come monoidrazoni dei chinoni. E desta certamente meraviglia che ai molti chimici, i quali se ne sono occupati, quantunque con intento diverso, sia potuta sfuggire l'interessante reazione scoperta dagli AA.

Quando si riscalda in un bevuta su carbone di amianto il miscuglio di una molecola di un ossiazocomposto qualunque con 2 mol. o poco più di fenilidrazina, con l'innalzarsi della temperatura l'ossiazocomposto va gradatamente disciogliendosi nella base; ma a circa 110° avviene una energica reazione con rapido sviluppo di gas o vapori e brusco innalzamento di temperatura, reazione che continua così energica per 5 minuti, anche togliendo, come è necessario di fare subito, la bevuta dall'azione del fuoco. La temperatura arriva a salire spontaneamente a 180-200°. Non più oltre di quel tempo incomincia ad abbassarsi, diminuisce lo sviluppo di gas o vapori sino a cessare del tutto col raffreddamento La riduzione allora è completa. Il prodotto spesso cristallizza.

Per ricavarne l'aminofenolo in molti casi basta discioglierlo in benzina bollente: col raffreddamento cristallizza subito l'aminofenolo, che raccolto e lavato con un po' di benzina spesso è quasi puro: perchè lo diventi del tutto, basta cristallizzarlo una o due volte ancora dalla benzina o dalla ligroina o anche dall'acqua, secondo i casi. Altre volte invece conviene trattare il prodotto della reazione con soluzione diluita di idrati alcalini, estrarre con etere le basi rimaste non disciolte e riprecipitare l'aminofenolo con la corrente di CO_2.

Il rendimento è spesso teorico o quasi.

Il processo si compie nel modo rappresentato dalla seguente equazione:

$$R\begin{matrix}OH\\ \diagdown N = N - C_6H_5\end{matrix} + 2C_6H_5NH \,.\, NH_2 =$$

$$= R\begin{matrix}OH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2NC_6H_5 + 2C_6H_6 + 2N_2$$

in cui R esprime un radicale aromatico qualunque. A questo modo

gli AA. hanno ottenuto facilmente la riduzione del benzolazoeugenolo in 5-aminoeugenolo da essi descritto in una nota precedente (Gazz. chim. ital., XXXV, 78, [1905]), del benzolazo p.cresolo in amino p.cresolo ($OH : CH_3 : NH_2 :: 1 : 4 : 2$), del benzolazocarvacrolo in aminocarvacrolo ($OH : CH_3 : NH_2 : C_3H_7 :: 2 : 1 : 5 : 4$), ottenuto per la prima volta da Paternò e Canzoneri per riduzione del nitrosocarvacrolo e del benzolazofenolo in p.aminofenolo. L'azione riducente della fenilidrazina si era utilizzata in chimica organica con vantaggio finora soltanto per ridurre i nitrocomposti aromatici nelle ammine corrispondenti, in seguito ai lavori di Barr, Walter e Schmidt e Gattermann. La nuova applicazione trovata dagli AA. vince forse anche questa per eleganza e per rendimento e rende oramai agevole la strada per passare dai fenoli ai derivati amminici in posizione para, se questa nel fenolo non è occupata da catena laterale, orto in caso diverso, attraverso questa facile trafila:

fenolo —> *benzolazofenolo* —> *aminofenolo*

Gli AA. ne studiano ora le sue diverse applicazioni: fra poco pubblicheranno gli interessanti risultati ottenuti con i disazocomposti.

Giuseppe Oddo ed **Amedeo Colombano**: *Sui prodotti che si estraggono dal solanum sodomaeum Linn.* (2ª Comunicazione).

In una comunicazione precedente fatta a questa Società in ottobre, e più estesamente e con molta maggiore copia di fatti nuovi nella memoria pubblicata nel vol. XXXV, I, *27*, (1905) della Gazzetta chimica italiana, gli AA. hanno descritto un processo d'estrazione della solanina dalle bacche del solanum sodomaeum, fondato sull'uso dell'alcool come solvente, per evitare ogni possibilità d'idrolisi durante l'estrazione di questo alcaloide-glucoside. Questo processo riusciva però lungo e molto costoso. Nei vari tentativi fatti per migliorarlo si sono accorti che la solanina da essi separata presentava una certa resistenza all'azione delle soluzioni diluite degli acidi, anche energici, a temperatura ordinaria: hanno pensato quindi di estrarla senz'altro immergendo le bacche ben

peste in bagno d'acqua contenente il 2,5 % di acido solforico ordinario: a questo modo non solo sono riusciti ad ottenere molto rapidamente la solanina a prezzo mite e con rendimento di gran lunga superiore a quello del processo all'alcool, ma hanno potuto isolare un acido e studiare più completamente questo interessante solanum nei prodotti che contiene e nelle sue condizioni di vita.

Le bacche di solanum vengono pestate per bene in un grande mortaio di marmo e messe a macerare in un grande vaso per 24 ore con tale quantità di soluzione d'acido solforico ordinario al 2,5 % da restare completamente immerse. Di tanto in tanto si agita la massa: essa diviene presto mucillaginosa. Trascorso quel tempo si filtra attraverso filtri, si spreme per mezzo di un torchio e si lava bene con acqua. La soluzione filtrata, quasi limpida, di color giallo, si alcalinizza fortemente con suluzione di idrato sodico o potassico; quando la reazione diventa alcalina tutta la massa assume un'intensa colorazione rosso sangue, ed aggiungendo altro alcali, si forma subito, agitando, un abbondante precipitato voluminoso, denso, che si raccoglie anch'esso su filtri di lana, si lava bene con acqua sino a che le acque passano quasi incolore, si distende su grandi cartoni assorbenti e si lascia diseccare al sole o alla stufa. Il prodotto così ottenuto si polverizza e si fa bollire con molto alcool a 94°: l'alcool filtrato si distilla quasi a metà volume, vi si addiziona quindi dell'acqua, si fa bollire di nuovo e si filtra per filtro di carta: col raffreddamento del solvente si deposita subito la solanina in bellissimi aghi bianco sporchi, lunghi, floccosi, che si raccolgono e si lavano bene con alcool ed acqua: si ottiene così subito soltanto un pò colorata; si purifica nel modo che gli AA. hanno descritto nella prima comunicazione, cioè per ripetute cristallizzazioni dall'alcool a circa 80 %.

Degno di nota è il suo comportamento rispetto al calore: dopo la prima cristallizzazione fonde fra 261°-275° con decomposizione: nelle cristallizzazioni successive il punto di fusione discende gradatamente sino ad arrivare a quello 245°-250° con decomposizione indicato nella prima comunicazione.

Impiegando, con processo identico, invece di acido solforico acido acetico al 5 % il prodotto ottenuto dopo la prima cristallizzazione dell'alcool ha fuso a 275-280° e invece che in aghi si è presentato in polvere cristallina biancastra.

Il rendimento è molto notevole: in generale lavorando assiduamente per circa un mese gli AA. sono riusciti a preparare circa gr. 250 di prodotto. Varia però nei solani raccolti in siti diversi: fu più abbondante coi solani di colorito giallo netto raccolti su piante già appassite lungo il litorale della cosidetta Scaffa di Cagliari — ristretta lingua di terra di pochi metri che divide per una lunghezza di circa 10 chilometri il mare dallo stagno — si raggiunge il rendimento massimo di circa il 10 ‰. Invece altri solani raccolti lungo ruscelli in campagna aperta (Monserrato, Sinnai, ecc.) dettero dal 2,5 al 6 ‰ (Sinnai) nello stesso stadio di maturità.

Le bacche residuali che avevano subito la prima immersione nella soluzione acida, immerse di nuovo in altre quantità dello stesso reattivo forniscono ancora un pò di solanina. In questa seconda immersione si nota talora la formazione di una gelatina densa; ma ciò non avveniva sempre nelle varie estrazioni e fu constatato solamente tre volte. Questa massa gelatinosa raccolta e trattata al solito modo ha fornito pochissima solanina. Tenendo le bacche immerse nella soluzione acida anzichè 24 ore per sei o sette giorni si ottiene il medesimo prodotto ed il liquido non riduce il reattivo di Fehling, ciò che mostra la resistenza della solanina all'azione dell'acido solforico così diluito ed a temperatura ordinaria.

Le acque madri alcaline, dalle quali s'era separata la solanina, fortemente colorate in rosso sangue acidificate con acido solforico diluito si decolorarono restando solo giallastre e diedero un precipitato gelatinoso: filtrate, con cloruro ferrico si coloravano in un bel verde intenso ed alcalizzate riacquistavano il colorito rosso sangue. Contenevano quindi una sostanza che si comportava come indicatore e che gli AA. hanno cercato di estrarre. Vi sono riusciti acidificando tutta la massa del liquido, separando per filtrazione su carta il precipitato gelatinoso formatosi, saturando il liquido filtrato con sale ed estraendo con etere, impiegando l'estrattore che verrà descritto prossimamente dal Dott. Mameli: il solvente si colora presto in giallo: scacciatolo rimane nel pallone un residuo che cristallizza facilmente dall'acqua bollente e dopo una tale cristallizzazione si presenta in piccoli prismi giallo rossastri raggruppati che ancora gli AA. non hanno curato di finir di purificare: incomincia a fondere, così come è stato ottenuto, a 195°, ed a 215°

è completamente fuso decomponendosi. Presentano il comportamento descritto per le acque madri; cioè la soluzione acquosa che è quasi incolora, con cloruro ferrico si colora in un bel verde, con gli alcali in rosso sangue intenso, che sparisce acidificando. Ne sono stati isolati finora gr. 3,5.

Il precipitato gelatinoso che era stato raccolto su filtro non cristallizza nè dall'acqua bollente, nè dall'alcool; bruciato lascia un pò di residuo organico, ma anche se si fa bollire con acqua acidulata con acido solforico non cristallizza. Abbandonato su cartone bibulo presto si ricopre di grandi quantità di muffe, che vi prosperano facilmente, fatto che non si è mai constatato con la solanina.

Sono questi i prodotti che gli AA. hanno isolato col trattamento con soluzione diluita di acido solforico dalle bacche del solanum: ne pubblicheranno fra poco lo studio.

Gli AA. stessi colgono l'occasione di questa seconda loro comunicazione, che si erano riservati di attendere, per richiamare l'attenzione della Società chimica sulla differenza notevole che si riscontra nelle percentuali delle prime due determinazioni di azoto nella solanina da essi estratta, comunicate alla Società e le altre più numerose da loro poi adottate nella memoria inserita nella Gazzetta chimica.

Difatti mentre in quelle due prime analisi fu trovato N % 1,96 e 1,72, nelle altre eseguite posteriormente fu trovato 2,94 e 3,23 (analisi di Colombano); 3,07 e 3,05 (analisi di Oddo) col metodo della pompa; e 3,43 col metodo dello spostamento dell'aria a pressione ordinaria con corrente di CO_2, fornita dalla decomposizione di $MnCO_3$.

Chi di essi (Colombano) eseguì le due determinazioni di azoto comunicate alla Società, non sa darsi spiegazione se debba ciò essere attribuito ad un errore accidentale od a qualche nuovo fatto che sopraggiunge nel lento essiccamento della sostanza a 105°.

Gli AA. avranno occasione di ritornare ad occuparsene prossimamente; rammentano per ora soltanto che il caso non è nuovo nella letteratura della solanina e Gmelin in seguito alle discrepanze che riscontrava nelle sue determinazioni di azoto arrivò perfino a negare la presenza di questo elemento nella solanina. E fu anche per l'impressione destata negli AA, da questo disac-

cordo nelle due serie di analisi che nella loro memoria pubblicata nella Gazzetta chimica essi hanno fatto le più ampie riserve sulle nuove formule grezze proposte, così concludendo: « Ci siamo aperta la strada a più ampie ricerche sia di controllo alle attuali, sia nuove, che mirino alla costituzione della solanidina e solanina, strada che stiamo già percorrendo ». Il nuovo processo d'estrazione dagli AA. ora descritto ha facilitato grandemente questa strada mettendo a loro disposizione facilmente molto materiale puro.

Giovanni Romeo: *Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina.*

Diverse formule sono state proposte per la solanina. Zwenger e Kind diedero come formula: $C_{43}H_{71}NO_{16}$ — Kletzinsky: $C_{21}H_{35}NO_7$ — Hilger: $C_{42}H_{87}NO_{15}$ — Firbas: $C_{52}H_{93}NO_{18}$ — Cazeneuve e Breteau: $C_{28}H_{47}NO_{10}$.

Oddo e Colombano analizzarono per i primi la solanina del solanum sodomaeum, già scoperta in tale pianta da Missaghi. In una nota sui Rendiconti della Società Chimica di Roma essi diedero come media dei risultati analitici: C 61,06, H 8,59, N 1,84 in base alla quale calcolavano le due formule: $C_{38}H_{65}NO_{13}$ e $C_{37}H_{63}NO_{13}$; mentre appena più tardi, in una memoria sulla Gazzetta chimica italiana, davano come media delle analisi:

C 60,63 H 8,64 N 3,07

calcolando come formula $C_{23}H_{39}NO_8$, senza dare alcuna spiegazione di così grande distacco.

I più alti punti di fusione sinora trovati sono di 250° dato da Cazeneuve e Breteau per la solanina delle patate e di 245°-250° dato da Oddo e Colombano per la solanina del solanum sodomaeum.

L'Autore, attribuendo le differenze tra i risultati analitici dei diversi autori al diverso grado di purezza delle solanine sinora studiate, ha cercato il mezzo per ottenere la solanina pura dalle bacche del solanum sodomaeum le quali contengono un succo molto ricco di solanina. Egli è così riuscito ad isolare purissima la solanina col seguente semplicissimo processo:

Kg. dieci di bacche di solanum sodomaeum, tutte sane e mature (gialle) vengono pressate bene in torchio. Il succo raccolto,

denso, di color verde-cupo, (litri 3,950), viene versato in un grande pallone, addizionato di 80 gr. di acido acetico glaciale (sciolto in 50 cmc. d'acqua), agitato, e quindi trattato con litri 3,950 di alcool a 93°. Formasi tosto un abbondante precipitato verde di sostanze albuminoidi e coloranti. Lasciasi poscia il liquido in riposo sino alla dimane e si filtra per tela. Il liquido filtrato che ha un colore giallo-chiaro, viene quindi, a porzioni, concentrato sino a poco più della metà, per distillazione a pressione ridotta a temperatura non superiore ai 50°. I liquidi residui ottenuti, filtrati per tela, dopo raffreddamento, vengono riuniti ed alcalizzati fortemente con ammoniaca, la quale produce subito intorbidamento, impartendo al liquido una colorazione rossastra: lasciasi quindi in riposo per 36 ore.

Si osserva dopo tale tempo in fondo al vaso un grande sedimento scuro, dovuto alla solanina, che occupa circa la quarta parte del volume del liquido. Si decanta il liquido soprastante e si raccoglie il precipitato su acconcia tela, possibilmente alla pompa, a lieve aspirazione, poichè diversamente la filtrazione avviene stentata; indi lavasi con acqua, la quale discioglie la massima parte della sostanza colorante, rendendo chiaro il precipitato. Quest'ultimo viene quindi asciugato incompletamente a mite calore, con che acquista un aspetto verdastro.

La solanina così ottenuta, viene disciolta a caldo in eccedente alcool a 80°, la soluzione filtrata a caldo ed il filtrato addizionato d'acqua sino a pronunciato intorbidamento; si ridiscioglie a caldo il precipitato formatosi e si lascia in riposo. Cristallizza così la solanina in aghi quasi incolori, i quali si purificano per altre tre cristallizzazioni dall'alcool nella maniera precedente. Dai liquidi-madre venne ricuperata la solanina disciolta sempre per concentrazione a pressione ridotta.

Si ottennero in tal modo in totale gr. 38,5 di solanina cristallizzata, con un rendimento cioè di 3,85 per ogni kg. di bacche e di 9,75 per ogni litro di succo.

La solanina così preparata imbrunisce leggermente a 280° e fonde a 291-293° decomponendosi a 295°.

Questo punto di fusione così elevato si stacca da quelli dati per le solanine sinora studiate ed è dovuto presumibilmente al

grado di purezza molto più elevato per la solanina estratta dall'Autore.

Le analisi vennero eseguite su sostanza disseccata a 110° parte all'aria e parte in corrente di idrogeno secco.

I risultati ottenuti sia nell'uno che nell'altro caso sono quasi identici essendosi trovate le due medie seguenti:

	Per la sost. diss. all'aria	Per la sost. diss. in corr. d'idrogeno
C	60,48	60,73
H	8,27	8,38
N	1,89	1,90
O	29,36	28,99

In base ai quali risultati l'Autore calcola le due formule seguenti:

$C_{36}H_{57}NO_{13}$ che richiede: C 60,71
H 8,09
N 1,97
O 29,23

e

$C_{36}H_{59}NO_{13}$ che richiede: C 60,54
H 8,85
N 1,96
O 29,15

La solanina ottenuta dall'Autore è dotata di un alto potere rotatorio sinistrogiro, ciò che nessuno ancora aveva rilevato per la solanina.

Essa dà molte delle reazioni colorate date dalla solanina delle patate.

L'Autore infine si riserba lo studio dei prodotti di scissione della solanina da lui isolata per stabilire definitivamente la formula sinora tanto discussa della solanina.

N. Tarugi: *Intorno alla determinazione di piccole quantità di manganese.*

I metodi volumetrici fino ad oggi conosciuti per la determinazione quantitativa di piccole quantità di manganese sono in-

certi e fallaci. Così la reazione con acido nitrico e biossido di piombo non dà risultati attendibili, e parimenti il metodo di Brunner, fondato sulla trasformazione del manganese in manganato, ha in sè molte cause di errore e di disturbo.

Il metodo colorimetrico proposto dall'A. si fonda sulla solubilità dell'idrato manganoso nella glicerina e sulla grande facilità che ha tale soluzione di ossidarsi, sia per la semplice azione dell'aria o più rapidamente per quella dell'ossigeno o dell'ipoclorito di sodio, producendo una colorazione rosso-rubino la cui intensità è rigorosamente relativa alla quantità di manganese.

L'A. descrive le modalità semplici necessarie ad eseguire questo saggio, il quale serve ad apprezzare il titolo di soluzioni contenenti fino a gr. 0,01 $^0/_{00}$ di Mn, ne è impedito o falsato dalla presenza contemporanea di altri metalli.

L'ossidazione della soluzione mangano-glicerica può compiersi, come si è detto, molto rapidamente con ipoclorito sodico, purchè non sieno presenti tracce anche minime di cobalto. Altrimenti in quest'ultimo caso il saggio colorimetrico viene totalmente distrutto. Studiando la causa di ciò l'A. ha trovato indirettamente un altro metodo semplicissimo di preparazione del glicerosio, metodo che egli descrive nelle sue particolarità.

N. Tarugi e **G. Bianchi**: *Nuovo processo rapido ed esatto per la determinazione dei solfati e sali di bario.*

Il metodo proposto dagli AA. si fonda sull'osservazione sperimentale da essi fatta che ogni qualvolta si effettua la precipitazione di un solfato mediante cloruro di bario e poi per mezzo di opportuna pressione si fa salire il liquido torbido lungo un tubo di stretto calibro la chiarificazione del liquido è pressochè istantanea e permette con la più grande facilità di prelevare un dato numero di cmc. per l'assaggio con una goccia di cloruro di bario.

Gli AA. descrivono in proposito l'apparecchio necessario per eseguire tale saggio e il modo di procedere. Dalle prove eseguite è risultato loro che questo metodo offre una completa esattezza e può sostituire, con la massima fiducia ed in ogni caso, quello per pesata. Tale processo può naturalmente applicarsi anche nel caso inverso di determinazione quantitativa di sali di bario.

Il V. Presidente — L. BALBIANO

Il Segretario — I. BELLUCCI

Tip. Failli.

RENDICONTI
DELLA
SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 13. **Anno III** **1905.**

Seduta del 23 luglio 1905.

Presiede il V. Presidente Prof. Balbiano.

È proclamato socio il Dott. N. Tarugi (Pisa).

Si dà lettura della seguente lettera inviata alla Società Chimica di Roma da S. E. il Ministro della Pubblica Istruzione:

Roma, addì 20 luglio 1905.

Al Presidente della Società Chimica di Roma,

« Ho esaminato i voti di codesta Società, comunicatimi con la « lettera del 5 giugno u. s., e mi è grato significare alla S. V. che per « quanto concerne i concorsi alle cattedre di chimica, vacanti nelle « Università e negli Istituti d'Istruzione Superiore, ho provveduto « all'immediata apertura dei concorsi alle cattedre di chimica far- « maceutica nell' Università di Cagliari e di Chimica docimastica « nell'Università di Palermo. Col risultato di questi due concorsi, « e con quello degli altri due già banditi, per la chimica generale « nell'Università di Pavia, e per la chimica generale inorganica nel « R. Istituto tecnico Superiore di Milano, io credo che si avrà « modo di coprire stabilmente tutte le cattedre di chimica che pre- « sentemente sono vacanti.

« Sono pertanto ben lieto di aver potuto in questa parte acco- « gliere i voti di codesta spettabile Società.

« Per ciò che riguarda, poi, l'istituzione, negli Istituti Univer- « sitarii più frequentati da studenti, di cattedre di chimica speciale « con distinti laboratori, importando il provvedimento un onere « finanziario non lieve, è d'uopo ch'io ne faccia oggetto di speciali

« studii, per vedere se, e in quanto possa venire accolto il desi-
« derio di codesta Società, desiderio che non esito però a ricono-
« scere giusto e interessante per l'incremento degli studi chimici.

Il Ministro: BIANCHI.

La Società chimica di Roma delibera di inviare una lettera di ringraziamento a S. E. il Ministro, pregandolo pure a voler completare le provvide disposizioni prese a beneficio degli studi chimici in Italia aprendo il concorso per la cattedra di chimica agraria di Pisa, resasi vacante in questi ultimi giorni.

Il Prof. Francesconi fa omaggio alla Società di una sua monografia « *Sulla santonina e suoi derivati* ».

Il Prof. Rimini ricorda che il 2 ottobre pross. si festeggerà a Monaco il 70° anniversario della nascita dell'illustre Prof. A. von Baeyer. Propone che per la circostanza la nostra Società invii le sue felicitazioni e deleghi qualche suo socio a rappresentarla.

La Società approva all'unanimità la proposta del socio Rimini.

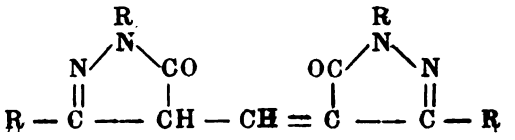
Si fanno quindi le seguenti comunicazioni scientifiche:

M. Betti e C. M. Mundici: *Sopra una reazione di condensazione dei pirazoloni.*

Gli AA. studiano in questa nota l'azione dei pirazoloni sull'aldeide β-ossinaftoica, la quale non conduce a derivati del tipo:

$$> C = CH \cdot (R) \quad \text{o dell'altro} \quad > CH \begin{matrix} \diagdown \\ \diagdown \end{matrix} HC < \begin{matrix} \diagup \\ \diagup \\ CH \cdot (R) \end{matrix},$$

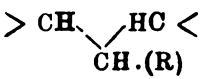
come di solito succede nelle reazioni fra composti aldeidici e composti contenenti un gruppo metilenico di funzione particolare. Acqua si forma bensì anche in questo caso, ma nel tempo stesso si stacca il residuo naftolico sotto forma di β-naftolo e si arriva in fine al composto:



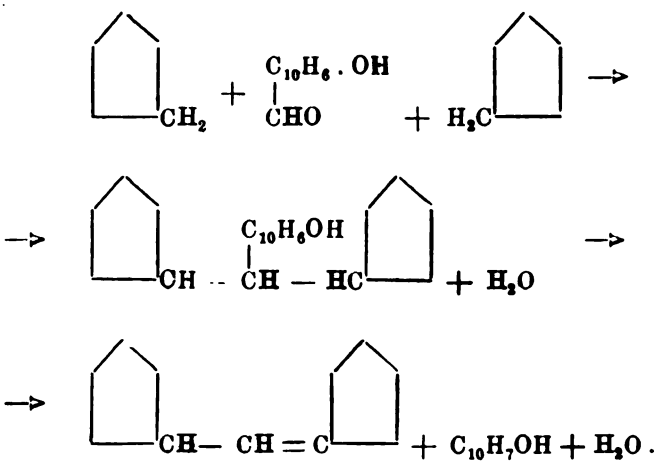
Questo distacco del gruppo aldeidico dal nucleo naftolico avviene senza l'intervento di alcun mezzo energico: già nella semplice soluzione alcoolica la reazione principia a freddo e si compie in pochi minuti alla temperatura di ebullizione.

Soltanto coi pirazoloni l'aldeide manifesta questa proprietà così singolare, mentre con altri composti, in condizioni analoghe, o non entra affatto in reazione (come coll'etere malonico, col metil-isoossazolone e coi pirazoloni stessi monosostituiti nel metilene), o si comporta in modo regolare (così coll'anilina e colla fenilidrazina colle quali dà prodotti di condensazione di tipo normale).

D'altra parte, ossialdeidi aromatiche come la salicilica, la anisica e il piperonal non mostrano coi pirazoloni un comportamento analogo a quello dell'aldeide o.ossinaftoica, ma vi si condensano secondo il tipo ricordato:



Quanto al meccanismo della reazione gli AA. lo interpetrano collo schema seguente:



Gli AA. hanno potuto riconoscere che il distacco del gruppo formilico avviene soltanto dopo che l'aldeide si è unita al pirazolone, isolando ed analizzando il composto intermedio contenente

ancora il residuo naftoico; questo derivato si decompone però rapidamente e colla più grande facilità.

Efisio Mameli: *Su un nuovo apparecchio per estrazione di liquidi.*

Basandosi sul concetto che l'estrazione di un liquido è completa e veloce solo quando è fatta per mezzo dei vapori del solvente che gorgogliano in seno al liquido, l'A. propone due esemplari di un nuovo estrattore per liquidi, che rispondono appunto a questo criterio e sono di semplice costruzione e di facile funzionamento.

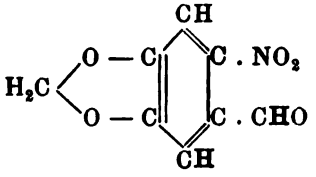
Il primo di essi differisce da quello Soxhlet per il sifone che anzichè al basso del cilindro è saldato in alto e scende poi con una coda fino al fondo del pallone, che contiene il solvente. Il tubo adduttore del vapore attraversando il tappo del cilindro va a pescare nel liquido, che deve rimanere sempre almeno due centimetri al disotto dell'attaccatura del sifone.

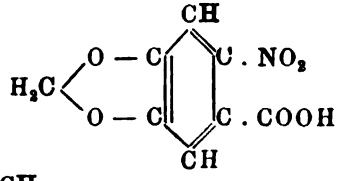
Il secondo è composto come il precedente, ma senza saldature, in modo che può montarsi in pochi minuti, con gli ordinari oggetti di laboratorio.

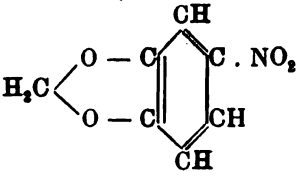
Entrambi terminano nella parte superiore con un buon refrigerante.

Efisio Mameli: *Posizione dei gruppi* $-NO_2$ *ed* $-NH_2$ *nei mononitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici.*

Poichè le posizioni di questi gruppi, nonostante le indicazioni contrarie contenute in memorie e trattati, non erano state fissate, l'A. prende in esame il nitropiperonal, l'acido nitropiperonilico e la nitrometilenpirocatechina e dimostra che a questi tre corpi spettano rispettivamente le formule:







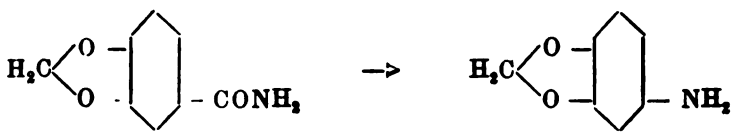
in base ai seguenti fatti sperimentali:

1. Il nitropiperonal p. f. 97° per ossidazione con permanganato potassico dà l'acido nitropiperonilico p. f. 172°.

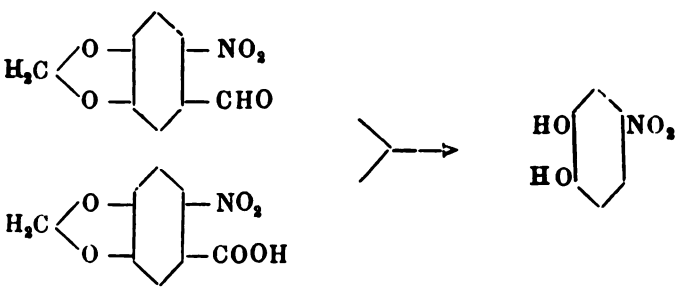
2. L'acido nitropiperonilico o meglio il suo sale di calcio si decompone per azione del calore a 200-250°, dando nitrometilenpirocatechina p. f. 148°.

3. La soluzione alcalina del nitropiperonal distillata in corrente di vapor d'acqua dà la nitrometilenpirocatechina.

4. L'acido nitropiperonilico e la nitrometilenpirocatechina, ridotti con stagno e acido cloridrico, danno un'amina, che Hesse aveva già descritta come olio scuro alcalino e che l'A. riuscì a cristallizzare in aghi bianchi p. f. 44° dimostrandone, anche per i caratteri dei sali, l'identità con la 1-amino-3.4 metilenpirocatechina precedentemente ottenuta per azione dell'ipobromito di sodio sulla piperonilamide da Rupe e Majewski e da Van Ling:

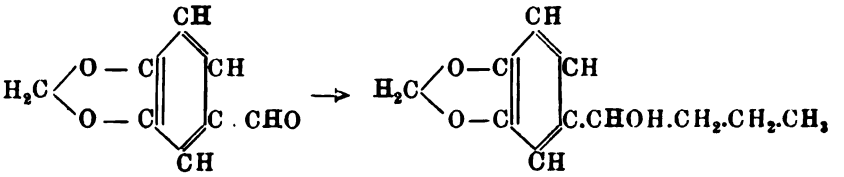


5. Il nitropiperonal e l'acido piperonilico scaldati in tubi chiusi con acqua o con acido cloridrico diluito, a 170°, per cinque ore, diedero carbone e nitropirocatechina asimmetrica già nota:



Efisio Mameli ed **Ezio Alagna**: *Azione dello ioduro di magnesiopropile sul piperonal.*

Continuando precedenti ricerche già pubblicate, gli AA. fanno agire in soluzione eterea lo ioduro di magnesiopropile sul piperonal, decompongono con acqua il magma cristallino formatosi e dallo strato etereo ottengono l'alcool propilpiperonilico:



che è un liquido oleoso, che dà con anidride acetica un acetilderivato p. e. 197-198° a 25 mm. di pressione, mentre non dà nelle condizioni tentate il composto benzoilico. Quest'alcool si decompone per azione del calore in acqua e nell'idrocarburo non saturo corrispondente: il piperonilbutilene:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHOH . CH_2 . CH_2 . CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_2 . CH_3$$

che, come i suoi omologhi inferiori, è un liquido odoroso, che ricorda il safrolo e l'isosafrolo. Bolle a 258-259°, da un bibromoderivato, un picrato cristallizzato in prismi rossi p. f. 67° e per riduzione con sodio e alcool si trasforma nell'idrocarburo saturo: il piperonilbutane $CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$, che bolle a 246-250°.

L'alcool propilpiperonilico, ossidato con miscela cromica, dà il piperonilpropilchetone $CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$ p. f. 47°, il quale forni facilmente l'ossima p. f. 75° e il semicarbazone p. f. 193-194°. L'idrazone non si riesce a ottenerlo cristallizzato, perchè più ancora di quello del suoi omologhi inferiori, è instabile.

Giuseppe Oddo ed **Amedeo Colombano**: *A proposito della comunicazione del sig. Giovanni Romeo « Sulla formola greggia e sulle proprietà della solanina »*.

Abbiamo letto con viva sorpresa la comunicazione suddetta, contenuta negli ultimi Rendiconti di questa Società.

Il signor Giovanni Romeo ha voluto dare manifestamente una prova del suo talento: quando noi abbiamo pubblicato che il Solanum sodomaeum si trova pure in Sicilia e nella Calabria egli si accorge che si permette di vivere anche nei dintorni di Messina; quando richiamammo per i primi l'attenzione sulla solanina che da esso si ricava per qualità e quantità, il signor Giovanni Ro-

meo pensa che quella pianta finora trascurata meritava tutta la sua considerazione; quando abbiamo scritto, per spiegare le continue discrepanze tra i diversi chimici, che hanno studiato da parecchie diecine di anni la solanina da provenienze diverse (pag. 36, Gazz. chim. ital., XXXV, I) « A noi sembra molto probabile che sia dai diversi solani che dallo stesso, secondo lo stadio di vegetazione, si formino prodotti i quali, pur avendo analogia di comportamento, abbiano composizione diversa » e questa supposizione, per quanto espressa col massimo riserbo, abbiamo avvalorata un pò col fatto che la solanidina da noi ottenuta dal S. sodomaeum fonde a 192-194°, mentre un campione proveniente dalla fabbrica Schushard, che purificammo allo stesso modo della nostra fondeva a 210-214°, il signor Giovanni Romeo si arma in resta, con autorevole parola attribuisce anzitutto quelle discrepanze a diverso grado di purezza delle solanine sinora studiate e corre alla ricerca della solanina pura, proprio nel solanum sodomaeum, che sapeva sottoposto alle nostre indagini.

E non immagina un processo d'estrazione veramente nuovo, quantunque voglia farlo passare come tale: segue in tutto la strada che noi abbiamo tracciata, facendo le finte di non accorgersene; però introduce delle inesattezze che nel nostro metodo mancavano. Egli s'era proposto di semplificare: noi avevamo impiegato l'insieme delle bacche peste: egli invece utilizza soltanto il succo che ne spreme, e rinunzia a tutto quel materiale che resta con le bucce, le quali, per quanto da noi, nel ripetere il processo del signor Giovanni Romeo, siano state pressate per bene due volte in un buon torchietto, tanto da fornirci maggiore quantità di succo di quello ricavato dal signor Romeo medesimo, immerse per 24 ore nel nostro bagno di soluzione d'acido solforico al 2,5 %, ci hanno fornito, col processo descritto nella nostra comunicazione precedente, notevole quantità di solanina.

Noi non aggiungemmo acidi, sia perchè solvente era l'alcool, il quale scioglie bene tanto la base che i sali di solanina, sia perchè il succo delle bacche è fortemente acido; basterà dire ora soltanto che con alcuni campioni cc. 1 di succo spremuto ha richiesto perfino cc. 8 di soluzione $\frac{N}{10}$ di NaOH per essere neutraliz-

zato, e tra questi acidi vi abbiamo trovato spesso in note qnantità il cloridrico. Il signor Giovanni Romeo invece, us anch'esso l'alcool come solvente, non avendo ancora scoperta acidità nel succo — forse per torto nostro, perchè ancora non vamo comunicata la notizia — sente il bisogno di aggiungerv tevole quantità di acido acetico glaciale (gr. 80 su litri 3,95 succo), provocando così anche un equivalente inutile spreco d moniaca ch'egli adopera per precipitare. E nelle sostanze pep lascia intanto altra quantità di solanina. da noi pure ricavat solito bagno.

Non è quindi da meravigliarsi se mentre noi, usando solvente l'acqua acidulata con acido solforico, nel modo desc nella comunicazione suddetta, abbiamo ottenuto un rendiment arriva in alcuni casi sino al 10 ‰, il signor Giovanni Rome suo metodo di semplificazione arrivi ad estrarne soltanto il 3,95

Tuttavia egli del suo processo si mostra oltremodo cont perchè lo crede *semplicissimo*. Che cosa avrebbe detto dunqu avesse trovato lui il nostro processo all'acqua acidulata con a solforico, che abbiamo avuto più volte occasione di rammen Quale espressione avrebbe dovuto usare se avesse saputo mo care il processo all'alcool, come siamo riusciti a farlo noi da n tempo, nel seguente modo, che ci permette d'ottenere dalle ba la solanina pura anche in poche ore ed evitando ogni perico alterazione durante il trattamento — metodo che non avev pubblicato finora perchè non ci aspettavamo la sorpresa Ro Lo ripeta il signor Giovanni Romeo e lo giudichi a confront suo, egli stesso: Le bacche di S. sodomaeum vengono pestate in un mortaio di porcellana prima da sole per ridurle quas poltiglia e poi con circa un terzo del loro volume d'alcool ordina il liquido viene decantato e filtrato, e il residuo solido tra allo stesso modo con alcool per una o due volte ancora, e f mente spremuto a mano o a pressa dentro un sacco di lana tela. La soluzione alcoolica limpida si tratta a temperatura naria con acqua contenente circa il 5 % d'ammoniaca sino a cipitazione completa: il precipitato abbondante che subito si fo vien raccolto su filtro di carta: dopo due o tre lavaggi con acqua resta di un bianco sporco o giallastro, uniformemente cristallin

microscopio (scagliette quasi circolari), e basta cristallizzarlo tre o quattro volte da alcool diluito per ottenere la solanina pura. Dalle acque madri per distillazione si ricava facilmente l'alcool; dal residuo acquoso acidificato e filtrato, con etere si estrae l'acido da noi scoperto, che agisce come indicatore; dal residuo delle bacche per immersione nel solito bagno d' acido solforico al 2,5 % si ricava altra quantità di solanina, che noi abbiamo impiegato finora per preparare solanidina.

Come vede dunque il sig. Giovanni Romeo il suo processo d'estrazione non è esatto, perchè fa perdere gran parte del prodotto; non è nemmeno semplice, perchè contiene alcune manipolazioni assolutamente inutili, che potrebbero diventare dannose, data la natura della sostanza che si vuol ricavare; ma non ha condotto nemmeno ad alcunchè di nuovo, poichè i dati ch'egli fornisce sul comportamento al calore della solanina da lui estratta sono notevolmente inesatti.

Egli avrebbe dovuto anzitutto rammentare che a pag. 97 della citata nostra memoria della Gazz. chim. ital. abbiamo detto che la solanina da noi isolata se si cristallizza da alcool metilico fonde a 275-280°, e ci eravamo riservati di studiare la causa del fatto; e se avesse avuto la pazienza di aspettare la pubblicazione della nostra seconda nota si sarebbe accorto, come ora avrà letto, che in soluzione acquosa in presenza di H^2SO^4 o di acido acetico abbiamo separato la solanina con un punto di fusione più elevato di quello che demmo nella 1ª nota. Lo stesso fatto si è ripetuto con la solanina estratta rapidamente col processo all'alcool, da noi ora sopra descritto.

Noi abbiamo voluto sottoporre ad accurato studio comparativo questi campioni di solanina ricavati coi due nostri ultimi processi e con quello del signor Giovanni Romeo. Ci è risultato che la solanina estratta in soluzione acquosa d'acido solforico, cristallizzata prima tre volte da alcool diluito a circa 80 %, poi ridisciolta due volte successivamente e rapidamente in acqua acidulata con acido solforico, riprecipitata, dalla soluzione limpida più volte filtrata, con soluzione diluita di idrato sodico, ben lavata sino a far sparire l'alcalinità e ricristallizzata ancora due volte da alcool diluito si presenta al microscopio in bellissimi prismetti o scaglie, al-

quanto grandi, trasparenti, uniformi. Incomincia ad imbrunire, sia partendo da un bagno freddo che da un caldo, a 260-262° e fonde decomponendosi a 277-278°. Le notizie che abbiamo dato nella precedente comunicazione vanno modificate e completate in questo senso, avendo curato soltanto ora la scrupolosa purificazione del prodotto.

La solanina preparata col processo all'alcool, descritto da noi in questa nota, dopo quattro cristallizzazioni da alcool diluito si presenta al microscopio in piccolissimi prismetti o scaglie, affatto belli, non così uniformi come il campione precedente. Riscaldata sia partendo da bagno freddo che caldo incomincia ad imbrunire a 250-255° e fonde decomponendosi a 274-276°.

Finalmente la solanina ottenuta col processo del signor Giovanni Romeo dopo quattro cristallizzazioni da alcool a 80 %, come egli descrive per ottenerla pura, ed anche dopo una quinta cristallizzazione, ovvero dopo tre cristallizzazioni da alcool a 80 %, successivo trattamento con acqua acidulata con acido solforico, riprecipitazione con ammoniaca dalla soluzione filtrata limpida, lavaggio e nuova cristallizzazione da alcool diluito, presenta i caratteri cristallografici che abbiamo descritto per il campione precedente ed identicamente ad esso riscaldata incomincia ad imbrunire a 250-255° e fonde decomponendosi fra 274-276°. Non è vero dunque quanto egli ha descritto che cioè la solanina da lui isolata imbrunisce leggermente a 280°, fonde a 291-293° e si decompone a 295°.

Avremmo voluto spingere questo confronto alle analisi; ma ci è mancato il tempo, poichè abbiamo conosciuto la comunicazione del sig. Giovanni Romeo dagli ultimi Rendiconti di questa Società, che ci sono arrivati domenica scorsa, e nello stesso bollettino abbiamo appreso pure che nella domenica successiva 23 c. m. la Società avrebbe tenuta l'ultima sua riunione per quest'anno scolastico. Abbiamo voluto perciò affrettare questa pubblicazione per non essere costretti a rimandarla a novembre. Ma avremo presto occasione di occuparci delle analisi nella prossima nostra pubblicazione sulla costituzione della solanidina e della solanina.

E però, concludendo, poichè il signor Giovanni Romeo è alle prime prove in chimica, ci permettiamo rammentargli che se non vi ha nella scienza una legge che regoli i diritti di priorità, esi-

ste la buona usanza che li suole rispettare. E' questo appunto il significato dell'espressione che il sig. Giovanni Romeo usa « si riserba lo studio dei prodotti di scissione della solanina da lui isolata per stabilire definitivamente la formula sinora tanto discussa della solanina ». Se non che tale diritto di riserba non spetta a lui in questo caso, ma a noi ed esclusivamente a noi, che siamo stati i primi a richiamare l'attenzione sul S. sodomaeum, dopo la laconica notizia di vent'anni addietro che ne aveva dato Missaghi e da più di un anno vi lavoriamo forse non infruttuosamente.

R. Perotti: *Sull'impiego dei solfocianuri nella concimazione.*

L'A. ha voluto prendere in esame un concime preparato con il *crud d'ammoniaca* e prodotti affini della casa Alph. Dupont e C. di Haren nel Belgio, ritornando ancora una volta sulla questione dell'impiego dei solfocianuri nella concimazione, allo scopo di eliminare possibilmente le controversie in proposito.

Il concime chiamato « Sulfocyanure » è una polvere di aspetto terroso, con grumi friabili, avente odore di naftalina. La reazione è leggermente alcalina. La composizione centesimale ne è la seguente:

Perdita a 100° C.	19,20
» al rosso scuro	62,02
Sali solubili in acqua	3,37

(Assenza di K_2O e P_2O_5; presenza di CaO e piccole quantità di MgO).

Azoto totale	5,09
» ammoniale	1,47
» nitrico assente	

Estratto cloridrico:

Anidride fosforica	0,76
» solforica	2,12
Potassa	2,20
Calce	1,62
Solfo totale	23,79

Nel concime sono presenti solfocianuri (reazione del cloruro ferrico): l'A. non puo però convenire col Bruttini [1] il quale fa aggirare la quantità di essi intorno al 18 % *calcolandola* in base all'azoto totale ed alla potassa totale; poichè quand'anche il precipitato prodotto dall'$AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ nelle soluzioni acquose del concime sia esclusivamente dato da CSN . Ag, si ottiene costantemente — almeno nel campione esaminato — una cifra intorno al 4,52 % calcolata in CSN . NH^4. Di più l'azoto ammoniacale si corrisponde sensibilmente a questa quantità; quindi l'A. suppone che effettivamente nel concime sia presente solo CSN . NH^4 e non CSN . K, come vuole il Bruttini, poichè allora si avrebbe anche K_2O solubile in acqua, ciò che non è.

È noto che i solfocianuri hanno per le piante azione venefica: peraltro alcune esperienze di germinazione eseguite dall'A. hanno mostrato che alcune specie, particolarmente il frumento, sono capaci di una notevole resistenza: e che soluzioni neppur troppo diluite di solfocianuri permettono un abbondante sviluppo bacterico,

L'A. ha eseguito colture in vaso con frumento, avena, mais, lino e grano saraceno, stabilendo dei controlli senza alcuna concimazione e con concimazione di solfato ammonico. Le proporzioni di « sulfocyanure » impiegate erano in ragione di quint. 2 e 4 ad ett.

All'infuori delle colture di avena, il cui successo è mancato anche nei vasi concimati con solfato ammonico, tutte l'altre hanno dato risultati positivi con una produzione di sostanza organica proporzionale alla concimazione impiegata e più elevata nei vasi concimati con solfocianuro che in quei con solfato ammonico. Ciò si comprende facilmente rientrando nella composizione del primo quantità non indifferenti di potassa e di anidride fosforica e solforica.

L'unica avvertenza usata in queste colture fu quella di sotterrare il solfocianuro 25-30 giorni innanzi la semina.

Tali prove di concimazione, l'A. conclude, autorizzano gli sperimentatori ad intraprendere degli studi su vasta scala, in pieno campo, poichè da esse non risulta equo proscrivere a priori, come

[1] Prof. A Bruttini: Sulla produzione di nuovi concimi azotati e sull'impiego del solfocianuro ammonico-potassico. Boll. soc. Agricolt. italiani, IX, 1904, fasc. 20 e 21.

vogliono alcune stazioni agrarie, l'uso nella concimazione di un prodotto contenente piccole quantità di un composto relativamente venefico che d'altra parte sembra facilmente trasformabile nel terreno.

Stante il basso prezzo del concime, calcolato dalla casa produttrice solo in base all'unità di azoto (L. 1,28 il Kg.) ed il contenuto nel medesimo di altri elementi fertilizzanti che lo rendono quasi un concime complesso, specialmente per alcune piante, potranno gli agricoltori trovare in esso il proprio tornaconto. Si dovrà però sempre esigere l'analisi chimica completa del prodotto ed il titolo del medesimo in $CSN . NH^4$.

Giuseppe Plancher: *Sulla fenilidrazina come agente riduttore in chimica organica.*

Nella seduta del 9 luglio corrente i signori G. Oddo ed E. Puxeddu hanno comunicato a questa Società che gli ossiazocomposti vengono ridotti dalla fenilidrazina ad amminofenoli (1).

Siccome nel sunto dei rendiconti (pag. 115) è detto che « *l'azione riducente della fenilidrazina si era utilizzata con vantaggio, finora soltanto per ridurre i nitrocomposti aromatici nelle ammine corrispondenti* », per la storia della fenilidrazina l'A. crede utile far notare che lo studio di questa sua proprietà è molto più inoltrato di quanto da quelle parole risulterebbe.

O. Fischer e L. Wacker (2) e sopratutti R. Walther (3) ne hanno studiato il comportamento riduttore, con le nitrosoaniline e col nitrosofenolo; coll'abenzolo, col diazobenzolo, col diazoamidobenzolo, con l'amidoazobenzolo, colle ammidine, con i nitroderivati grassi colle nitroaldeidi aromatiche, col nitrosobenzolo ecc, nè mancano altre osservazioni isolate di altri autori.

Anche l'A. (4) fin dal 1895, ha avuto occasione di studiare l'azione della fenilidrazina sui nitrosofenoli, generalizzando l'osservazione di Fischer e Wacher, ed ha dimostrato che tutti i nitrosofenoli, in soluzione di benzolo vengono ridotti alla temperatura ordinaria o a temperature inferiori almeno a 50°, in amminofenoli

(1) Rendiconto della Società Chimica di Roma, III, 114.
(2) Berichte d. deutsch. Chem. Gesell., *21*, 2609.
(3) Chemisches Central, Blatt., *1895*, II, 532 e *1896*, II, 291.
(4) Gazz. chim. ital., 25, II, 379.

e che questa azione della fenilidrazina serve bene per preparare questi ultimi corpi.

Nella memoria dell'A. si legge infatti: « *posso aggiungere che il rendimento in amminofenolo è in ogni caso soddisfacentissimo e conduce rapidamente a prodotti puri che presto vengono lavati ed essiccati, evitando la grande resinificazione e perdita di prodotto che si ha cogli altri metodi in presenza di acqua e di alcali* » (1).

E più avanti: « *Il rendimento in p-amidofenolo è assai buono e la fenilidrazina mi pare il migliore reattivo per avere in poco meno di due ore, dal nitrosofenolo il p-amidofenolo in quantità abbondante, sufficientemente puro e secco* » (2).

Senza entrare nel merito delle osservazioni di Oddo e Puxeddu, l'A. crede di poter affermare che l'importanza della fenilidrazina come riducente anidro era già per quanto ha detto dimostrata.

A. Soldaini e **S. Di Palma**: *Azione del calore sul cloridrato di d-lupanina e sulla d-lupanina ed i-lupanina.*

Gli AA. studiando l'azione del calore sulla lupanina constatarono che il cloridrato della d-lupanina a 140° C. ed i due alcaloidi isomerici a 120°-125° C. perdono di peso colorandosi in giallo, poi in bruno-rossastro ed acquistano una fluorescenza marcatissima giallo-verdastra, che aumenta a più alta temperatura. Pel cloridrato ottennero come residuo fisso un composto che dette loro un cloroplatinato con 30,89 % di platino (calcolato per $C_{15}H_{22}N_2 . 2HCl . PtCl^4$ il 30,46 %). Scaldato però il cloridrato ulteriormente a 260-270° ottennero profonda decomposizione con sviluppo di basi volatili fra cui ammoniaca ed altre di odore fra il piridinico ed il pirrolico. Gli alcaloidi scaldati a 120°, fino a peso costante, hanno perduto tanto di peso da corrispondere ad 1 molecola di acqua per 2 molecole di alcaloide ed a 125-130° ad 1 molecola per una di alcaloide. Per lo sviluppo di vapori odorosi, ma poco alcalini alla carta di tornasole, ritennero che altra specie di decomposizione cominciasse al di là di questa temperatura, come infatti avveniva fino a 190-208° ricavando allora dalla d-lupanina un residuo (con

(1) Ibid, 383.
(2) Ibid. 385.

colore di gruma di pipa) dal quale poi prepararono un cloroplatinato con 28,11 % di platino. Allora riscaldando altra sostanza a 165-178° ottennero due basi, molto probabilmente $C_8H_{13}NO_2$ e $C_{15}H_{22}N_2$ perchè separarono due cloroplatinati certamente diversi, l'uno dei quali con 27,07 % di platino e l'altro con 30,46 %. Ottennero anche un cloroaurato con 34,40 di Au; 30,35 di *C* e 4,54 % H (calcolato per $C_{15}H_{22}N_2 . HCl . AuCl_3$ di Au 34,58; di *C* 31,63, e di *H* 4,04 %).

Ed in una 3ª prova riscaldando la d-lupanina a 170° e dopo aver avuto il solito sviluppo di vapori alcalini, il residuo sciolto nel xilolo bollente dette massa cristallina gialla, da cui fatto il cloridrato (incristallizzabile) e poi il cloroplatinato (insolubile in acqua fredda, solubile a caldo) ottennero gli AA. diverse frazioni di cristalli (da acqua) fra le quali la prima si presentava in croste arancione cristalline (insolubile in acqua fredda, un pò più a caldo) fondenti a 190°, con decomposizione a 220°. Polverizzato e seccato a 105° dette, questo cloro platinato, all'analisi risultati concordanti con la formula $(C_8H_{15}NO . HCl)_2 . PtCl_4$.

Invece dalle frazioni successive di cristalli, sciolte tutte insieme in acqua bollente, riottennero gli AA. cristalli mammellonari che si decomponevano, imbrunendo, prima dei precedenti e che seccati a 117-119° contenevano 26,05 % di platino.

Scaldata poi la d-lupanina in bagno di sabbia a 360° (in storta d'argento) non ottennero che traccia di liquido alcalino, insieme a marcato sviluppo di vapori alcalini, con odore piridinico ed ammoniacale, ed un residuo nella storta che dette loro una soluzione bruna, fluorescente verde, con alcole assoluto (incristallizzabile anche dopo eliminato l'alcole) senza formare cloridrato cristallizzabile ma bensì precipitabile col cloruro di oro eccedente. Il precipitato (da acqua) separato e sciolto in acqua cloridrica all'ebollizione ridusse oro e dal filtrato separò cristalli che a 165° fondevano parzialmente (tutto a 174-175°) con sviluppo di gaz.

Riscaldata altra d-lupanina nella stessa storta in bagno di sabbia sopra a 360° per ore 4 ½ con NaOH (fusa precedentemente), nel collettore si raccolsero poche gocce di liquido alcalino e nel tubo a bolle *Liebig* susseguente (contenente acido cloridrico diluito) si formò, insieme a cloruro ammonico, il cloridrato di una base che

era solubile in alcole assoluto e che, da questo ricuperato, si carbonizzava col riscaldamento. Dal residuo della storta gli AA. ottennero un cloroplatinato cristallizzato di base organica che a 240° fondeva (tutto a 245°) e seccato, in stufa ad acqua, dette 28,20 % di platino.

Gli AA. si propongono di studiare i differenti prodotti che, a diverse temperature, possono prepararsi dalla d-lupanina e dalla i-lupanina e specialmente di stabilire se ed a quale temperatura i due alcaloidi isomerici si comportano egualmente perdendo acqua od altri aggruppamenti atomici.

Non è improbabile almeno per la d-lupanina, che al principio del riscaldamento possa avvenire una polimerizzazione e poi una condensazione, eliminando una molecola di acqua e forse, successivamente, a più alta temperatura una base volatile. Certo è che la d-lupanina non si comportò al riscaldamento identicamente alla i-lupanina non avendo potuto con quest'ultima arrivare a peso costante a t. 125-130° (seguitando a perdere peso) con una perdita totale, dopo varii giorni di riscaldamento e per la sostanza seccata in stufa ad acqua, del 27,80 %. Non si può dire se mentre si eliminano aggruppamenti atomici avvenga, come è probabile, un'ossidazione.

La determinazione dell'azoto col metodo di *Kyehldall* (25 cgr. di ossido di rame + 25 cgr. ossido mercurico e cc. 10 H^2SO^4) dette, per gr. 0,7538 di sostanza, scaldata a 125-130°, tanta ammoniaca distillata equivalente a cc. 5,2 di acido solforico $\frac{N}{2}$ ossia 4,85 % di azoto.

Gli AA. si riservano di approfondire questa ricerca.

A. Soldaini: *Relazioni eventuali di composizione e di costituzione della d-lupanina e della i-lupanina con la sparteina.*

In una precedente comunicazione del novembre 1904 l'A. accennò alla possibilità di una qualche somiglianza nella costituzione tra la lupanina e la sparteina, proponendosi fin d'allora di sottoporre quest'ultima all'azione di quelli agenti chimici che avevano dato prodotti interessanti la costituzione della lupanina. A questo scopo vennero ossidati gr. 14 di solfato di sparteina di *Merch* sciolti in una cassula in 500 cc. di acqua con una soluzione di gr. 20 di per-

manganato potassico in 1500 cc. di acqua. Apparentemente la sparteina si comportò in modo somigliante alla lupanina, ottenendo alla fine un liquido filtrato giallo con fluorescenza verde dal quale, dopo concentrazione, il cloroformio estrasse una sostanza acida che non volle in nessun modo cristallizzare. Questa sostanza, che rimase infine sotto forma estrattiva bruna, era quasi insolubile in etere, parzialmente solubile nel benzolo, solubile in acqua che, neutralizzata con ammoniaca, precipitava con nitrato d'argento (che ridusse poi a caldo), non precipitava con l'acetato di piombo, nè si coloriva col cloruro ferrico. Purificata, sciogliendola nel xilolo bollente, fu riottenuta in forma di massa gommosa, quasi incolora (con traccia di sostanza semi cristallina) dalla quale non fu possibile separare un sale di calcio, nè altro sale cristallizzabile: fu però esclusa la presenza di acido ossalico e di acido succinico.

Poi dal liquido acquoso rimasto, dopo averlo reso fortemente alcalino con potassa, venne estratta col cloroformio una sostanza fortemente alcalina che dette pochissimo cloroplatinato coi caratteri di quello di biossisparteina, descritto da *Ahrens*. Oltre che da questi, i prodotti di ossidazione della sparteina, sebbene in condizioni diverse, dalle accennate, erano stati studiati anche da *Bernheimer* e da *Peratoner* con esito diverso come anche, almeno così pare, avvenne all'A. che, data la piccola quantità di sostanza ottenuta, non potette arrivare alla sua identificazione.

In riguardo poi all'influenza del bromo sulla sparteina, non essendoci che un indeterminato accenno alla letteratura, l'A. trattò una soluzione acetica di sparteina, con altra di bromo, nelle proporzioni per formare un composto tetrabromurato, seguendo le norme che lo guidarono nella stessa ricerca sulla *lupanina*. Ottenne subito un precipitato giallo arancione che quasi spariva, per le successive aggiunte della soluzione acetica del bromo, ma rimaneva però persistente se le soluzioni reagenti venivano prima raffreddate a + 8-9° C; però anche in questo modo, lasciato poco tempo in riposo, si trasformò in liquido arancione pesante, alla temperatura ambiente, che era 26° C. Questo liquido oleoso, dopo separato dall'acido acetico e lavato poi più volte con etere anidro, sciolto in alcoole a 95-96 %, scaldato all'ebollizione e poi a bagno maria bollente per 40-50 minuti, dopo evaporato la maggior quantità del solvente, lasciò una sostanza oleosa che non volle cristallizzare

in essiccatore: allora eliminato tutto l'alcool e trasformata con cloruro di argento (da acqua) in cloridrato fu da questo ottenuto poi un cloroplatinato che, seccato a 110° dette risultati analitici concordanti con $C_{14}H_{24}N_2(HCl)_2 . PtCl_4$ oppure $(C_7H_{12}N . HCl)^2PtCl_4$.

Non riuscì all'A. il tentativo di preparare per cristallizzazione dall'alcole-etere, un cloridrato perchè invece che cristallino si riseparò sciropposo (molto solubile in acqua).

Dopo eliminato spontaneamente l'etere, dalla soluzione alcoolica rimasta come residuo sciropposo, ottenne col cloruro di oro un precipitato di cloroaurato che, sciolto all'ebollizione, separò cristallini che, analizzati avevano una composizione concordante con quella calcolata per $C_8H_{13}NO . HCl . AuCl^3$.

Dalla massa resinosa bruna che si deposita *per prima* dal soluto alcoolico del cloridrato per aggiunta di *poco* etere anidro (il cloridrato che dette il cloroaurato analizzato provenendo dalla porzione di sostanza rimasta appunto solubile nel miscuglio di alcole etere) non fu possibile separare altro cloridrato e soltanto servì a constatare che era molto solubile in acqua dalla quale, con pezzetti di idrato potassico, dette all'ebollizione vapori molto alcalini con odore fra l'ammoniacale ed il piridinico.

Sembra all'A. di qualche importanza il fatto che dalla sparteina, nelle condizioni accennate di ossidazione, non si ottenga, nè acido succinico, nè acido ossalico (venne pure questo ricercato) ed ancora più che dalla sparteina si riesca a preparare una base con 8 atomi di carbonio precisamente come avvenne per la lupanina.

Ne risulta da ciò una analogia con la lupanina e si potrebbe intravedere fin d'ora che questo nucleo azotato sia a comune ai due alcaloidi e che sia quello che imprima a loro un analogo comportamento con certi reattivi (come il cloruro mercurico ed il solfuro di carbonio) rilevato fino dal 1894, che può assumere maggiore interesse dopo i recenti lavori di Bergh e di altri sulla sparteina, sulla ossisparteina, sulla ossilupanina e sulla lupinidina.

Il V. Presidente
L. BALBIANO

Il Segretario
I. BELLUCCI

Tip. Failli.

RENDICONTI

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 14. Anno III 1905

Seduta del 22 ottobre 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

Sono presenti fra gli altri, il Presidente onorario Prof. Cannizzaro ed i Prof. Körner, Ciamician, Nasini, Angeli, Peratoner, Fileti e Menozzi.

Apertasi la seduta, il *Presidente* compie anzitutto il mesto ufficio di ricordare come recentemente il Prof. L. Balbiano, V. Presidente di questa Società Chimica, abbia subito la perdita di un fratello. Esprime in proposito parole di cordoglio e propone che la Società invii le proprie condoglianze al suo V. Presidente. I soci presenti si associano unanimi alla proposta del Presidente.

Nel riprendere dopo le vacanze estive il nuovo periodo di sedute, il *Presidente* formula l'augurio che la nostra Società assurga ad un lavoro sempre più fecondo e trae per ciò gli auspici più lieti dalla presenza a questa prima seduta di tanti fra i più illustri cultori di chimica che vanti l'Italia. Rivolge a questi un cortese saluto.

È proposto a nuovo socio l'Ing. Emilio Carbonelli (Scuola Superiore navale di Genova) dai soci Villavecchia e Malagnini.

Il Dott. *O. Gasparini* ha presentato alla Presidenza la seguente interrogazione:

« Chiedo di interrogare la Presidenza per vedere se non sia « il caso che la Società chimica di Roma prenda dei provvedi- « menti a tutela dell'insegnamento della chimica negli Istituti « Tecnici, così manomesso nel progetto di legge sullo stato econo-

« mico degli insegnanti delle scuole medie, redatto dal Ministro « Bianchi ».

Il Dott. Gasparini svolge questa sua interrogazione dicendo che, come insegnante delle scuole medie, ha avuto occasione ed interesse di leggere il progetto di legge sullo stato economico dei Professori delle scuole secondarie, progetto che il Ministro della P. I. ha promesso di presentare al Parlamento. I due punti salienti del progetto stesso sono l'aumento di stipendio e la perequazione del lavoro. Per la perequazione del lavoro si stabilisce un minimo di ore d'insegnamento settimanale per ciascun ordine di scuole, e siccome per alcune materie questo minimo attualmente non si raggiunge si è ricorso al cumulo degli insegnamenti. Cosicchè per es.: la filosofia nei licei non costituirebbe più una cattedra a sè, ma sarebbe insegnata dal Professore di lettere, ciò che ha suscitato la protesta dei filosofi i quali hanno polemizzato per i giornali, sostenendo che la filosofia può essere insegnata solo da chi ad essa ha dedicato tutta la sua attività ed il suo ingegno. Altri cumuli di materie hanno pur suscitato violente proteste da parte degli interessati, ma nessuno ha sollevato la voce in difesa della chimica.

È noto che questa materia nei licei viene attualmente insegnata dal Professore di fisica e tutti sanno con quanta competenza. Con l'approvazione del suddetto progetto di legge ugual sorte toccherebbe alla chimica negli Istituti tecnici, perchè il progetto dice che in tutti quegli Istituti in cui per la chimica non si raggiunge il numero di ore stabilite, l' insegnamento cessa di far cattedra a sè e viene impartito dal Professore di fisica. Ora bisogna notare che gli Istituti tecnici in cui, per le numerose sezioni e classi aggiunte, la chimica raggiunge l'orario minimo, sono pochi e trovansi tutti in sedi importanti, per le quali il progetto stabilisce tassativamente i concorsi speciali. A questi concorsi speciali non hanno poi diritto di prender parte che i professori di ruolo della materia, di modo che tutti gli attuali dottori in chimica, che da cinque lunghi anni attendono ancora il concorso per gli Istituti tecnici, avranno un bell'aspettare perchè, se viene approvato l'accennato progetto, non si faranno più concorsi di chimica per le scuole secondarie.

Tutto ciò, come ognun vede, costituisce per i chimici un danno gravissimo, sia dal punto di vista scientifico che da quello economico. Vero è che il progetto di legge crede di rimediare imponendo per i futuri concorsi le lauree sia in fisica che in chimica, ma chi vorrebbe o potrebbe sobbarcarsi a questo immane lavoro? L'interrogante crede quindi che la Società Chimica debba seriamente occuparsi della grave questione.

Il *Presidente* risponde all'interrogante che il progetto da questi accennato non era ancora a sua conoscenza. Ritiene la questione, così come l'ha esposta il Dott. Gasparini, gravissima e di sommo interesse per i chimici e crede che la Società abbia il dovere assoluto di occuparsene. Propone di studiare egli stesso tale progetto e di presentare nella ventura seduta un ordine del giorno in proposito.

Il Prof. *Peratoner* ha avuto occasione di sentire personalmente il grave malumore che serpeggia in proposito fra i Professori di chimica degli Istituti tecnici e può assicurare che i fatti asseriti dal Dott. Gasparini corrispondono purtroppo alla realtà del progetto.

Il Prof. *Menozzi* si associa completamente all'interrogazione del Dott. Gasparini ed a tutto ciò che la Società crederà di fare in difesa dei diritti dei chimici. La questione non solo è grave per l'interesse degli insegnanti, ma anche per il grave danno che porterebbe all'istruzione chimica di molti giovani i quali, come ad es: i periti agronomi, terminano la loro carriera scolastica con la licenza dell'Istituto tecnico.

Il Prof. *Ciamician* ritiene anche egli necessario che la Società Chimica si occupi e seriamente della grave questione che minaccia l'insegnamento della chimica negli Istituti tecnici e svolge anche alcune considerazioni sull'insegnamento della chimica nei Licei. Nel corso di Chimica generale al 1° anno di Università è necessario, per poter dare un certo svolgimento ai programmi, di supporre nei giovani una qualche conoscenza di chimica. È pur noto d'altronde come la maggior parte degli studenti universitarii provenga dal Liceo ove l'insegnamento della chimica viene impartito al 1° anno dal Professore di fisica. I Professori di fisica delle scuole secondarie

generalmente non hanno studiato chimica che ai primi anni del loro corso universitario: è giuocoforza quindi ammettere in loro una ben scarsa competenza in questo ramo di studi. Sarebbe quindi necessario l'assicurarsi almeno che i Professori di fisica dei Licei potessero meglio conoscere il programma di chimica che devono insegnare, rendendo obbligatorio ai fisici di frequentare, durante gli studi universitarii, il corso di Magistero di Chimica.

Il Prof. *Cannizzaro* si associa ai precedenti oratori e trova specialmente giusta la proposta del Prof. Ciamician, di rinforzare cioè l'istruzione chimica dei fisici, destinati poi per tradizione ad insegnare la chimica nei Licei Attualmente gli studenti di fisica non hanno nemmeno l'obbligo di frequentare le lezioni di chimica organica.

Il Prof. *Ciamician* dice che da un paio di anni nell'Università di Bologna è fatto obbligo ai laureandi in fisica di frequentare le lezioni di chimica organica.

Terminata questa discussione il *Presidente* torna ad assicurare che egli si occuperà attivamente della questione e ne riferirà, come ha già promesso, nella ventura seduta.

Si fanno quindi le seguenti comunicazioni scientifiche:

Mario Betti: *Sulla reazione fra βnaftolo, formaldeide e idrossilamina.*

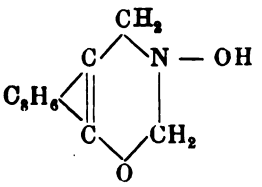
In una precedente pubblicazione (Gazz. chim. ital., *34*, 1904, I, p. 212), l'A. fece osservare che la reazione fra βnaftolo, formaldeide ed ammoniaca non avviene secondo l'equazione generale:

$$C_{10}H_7OH + 2\,R.CHO + R.NH_2 = (C_{13}H_8R_3ON) + 2\,H_2O\,,$$

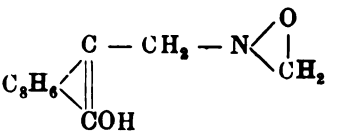
come è il caso colla maggior parte delle altre aldeidi, ma conduce ad un derivato la cui formazione sta in stretto rapporto colla struttura dell'esametilenamina. Perchè la reazione fra naftolo, aldeidi e amine si compia secondo l'equazione data pare che sia necessario che aldeide e base si uniscano, sia pure intermediariamente, secondo lo schema: $R - CH = N - R$.

Ora l'A. considerando che la formaldeide e l'idrossilamina si uniscono appunto secondo questo schema quando danno la formaldossima, ha voluto sperimentare con questa base, anche allo scopo di riconoscere se un derivato ossimico (R — CH = N — OH) si comportasse in questa serie di trasformazioni come quelli del tipo aldaminico ricordato. Così infatti avviene e la reazione si compie stechiometricamente secondo l'equazione sopra citata.

Nella I. Parte di questa comunicazione è studiata tale sintesi e sono descritti i caratteri ed alcune trasformazioni del composto che da essa prende origine. Quanto alla struttura di esso, fra le due formule che si possono prendere in considerazione:



e



viene messo in chiaro che è la seconda che gli si deve attribuire.

La II. Parte della comunicazione si riferisce ai prodotti che si formano sottoponendo il composto idrossilaminico ad azioni idrolitiche e riducenti. Si può così ottenerne la *naftometilen-amina*:

$$C_{10}H_6(OH) - CH_2 - NH_2,$$

termine della serie naftolica corrispondente alla *salicilamina* ed alla *benzilamina* delle serie fenolica e benzenica, la cui sintesi era già stata tentata per diverse vie ma finora senza riuscita.

Variando opportunatamente le condizioni dell'operazione, oltre a questa amina primaria è stato anche ottenuto il corrispondente derivato del tipo delle basi secondarie, la *dinaftometilen-amina*:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6(OH) - CH_2 \\ C_{10}H_6(OH) - CH_2 \end{matrix} \Big\rangle NH\,;$$

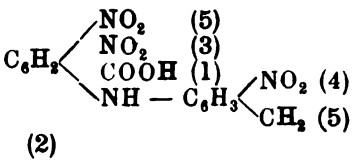
e così colla *trinaftometilen-amina*:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6(OH) - CH_2 \\ C_{10}H_6(OH) - CH_2 \\ C_{10}H_6(OH) - CH_2 \end{matrix} \Big\rangle N\,,$$

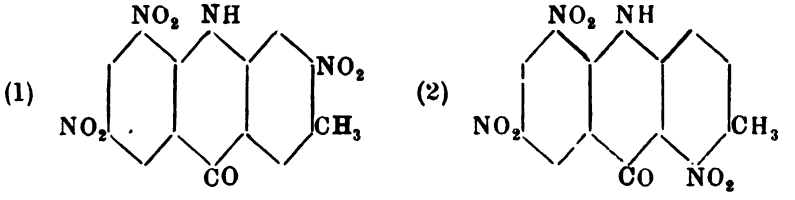
che si forma per sintesi direttamente da β naftolo, formaldeide e ammoniaca, viene ad esser completato lo studio dei principali tipi caratteristici di queste basi naftometilen-aminiche.

S. Cuttitta: *Sul 2.4.8-trinitro-7-metilacridone.*

Per condensazione dell'acido 2.cloro-3.5-dinitrobenzoico con la 2-nitro-4-toluidina, in presenza di ammoniaca, o di piridina, in soluzione alcoolica, si formano i sali corrispondenti dell'acido 2-orto-nitroparatolilamino-3.5-dinitrobenzoico p. f. 232°



Per riscaldamento con acido solforico concentrato l'acido si trasforma, perdendo una molecola d'acqua, in un composto $C_{14}H_8N_4O_7$ p. f. 320°, al quale non si possono attribuire che l'una e l'altra delle seguenti formule di struttura:



Il composto (1) fu descritto da Errera e Maltese (Rendiconti, III, 52), quindi alla sostanza di proprietà differenti ottenuta dall'A. va attribuita la formula (2).

Dei composti sopradescritti l'A. prepara alcuni sali.

L. Marino e **G. Sericano:** *Studio chimico-fisico sulla natura chimica degli enzimi e della loro attività.*

Gli autori iniziarono uno studio chimico fisico sulla natura chimica degli enzimi e della loro attività, ma si propongono di illustrare prima le relazioni fra gli enzimi e gli agenti fisici, calore, luce, elettricità, allo scopo di definire bene le condizioni più favorevoli in cui bisogna lavorare. Esposto un metodo di prepara-

zione per l'emulsina e per la maltase col quale da diversi materiali si arriva sempre a prodotti di composizione eguale, essi fanno osservare come l'emulsina, non solo è sensibile anch'essa alla luce, contrariamente alle affermazioni di Emmerling, ma presenta ancora un caretteristico fenomeno di periodicità. Se questo nuovo fatto osservato è generale per tutti gli enzimi, lo studio progressivo di esso può riuscire interessantissimo perchè potrà condurre a delle idee più precise sopra il loro modo di agire. Gli autori fanno inoltre osservare come si debba nella ricerca tener presente il fatto che fra l'emulsina e la maltase, che secondo i dati bibliografici rappresenterebbero due enzimi a tipo diverso di composizione, per un eguale rapporto di carbonio ed idrogeno ne esiste uno di azoto che nel primo è precisamente doppio del secondo. Questo fatto merita secondo essi di esser preso in grande considerazione, precisamente come l'altro non meno importante che soluzioni, di emulsina e di maltase, della stessa concentrazione, presentano alcune costanti fisiche eguali, come l'indice di rifrazione, il potere rotatorio specifico, la conducibilità specifica.

Gli autori si sono fatti una serie di quesiti che essi cercheranno di risolvere non appena l'intensità della luce sarà tale da permettere la continuazione di questo studio.

Giuseppe Oddo ed **Ernesto Puxeddu**: *A proposito della comunicazione di G. Plancher « Sulla fenilidrazina come agente riduttore »*.

Abbiamo letto e riletto la nostra breve comunicazione a questa Società « Riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli per mezzo della fenilidrazina » (1) e quella di G. Plancher, comparsa nell'ultimo bollettino, dal titolo « Sulla fenilidrazina come agente riduttore in chimica organica » (2) e non sappiamo convincerci come e perchè siamo riusciti a meritare le di lui osservazioni di letteratura chimica.

Per la natura di questi Rendiconti, noi demmo ivi questo succinto cenno storico dell'argomento che ci occupava « L'azione riducente della fenilidrazina si era *utilizzata* in chimica organica

(1) Rendiconti della Società, III, 114.
(2) Ibidem 135.

con vantaggio finora soltanto per ridurre i nitrocomposti aromatici nelle ammine corrispondenti in seguito ai lavori di Barr, *Walter* e Schmidt e Gattermann. *La nuova applicazione* trovata dagli AA. vince forse *anche questa* per eleganza e rendimento ».

G. Plancher protesta contro la prima parte di quest'asserzione, che non è nostra soltanto [1], e scrive: « Per la storia della fenilidrazina l'A. crede utile far notare che lo studio di questa sua proprietà è molto più inoltrato di quanto da quelle parole risulterebbe » come se la nostra espressione « *utilizzata con vantaggio* » significasse « *limitata* » e nel dire « vince forse *anche questa* » non fosse implicitamente espresso abbastanza che altre applicazioni meno vantaggiose ha trovato quel corpo come riducente.

Per mostrarci poi che veramente tale studio è inoltrato non riesce a dare che la citazione di una memoria di O. Fischer e L. Wacker sulla riduzione dei nitrosocomposti [2] e un elenco di quanto ha fatto *sopratutti* — egli dice — *Walter* [3]; come se tra i nomi da noi riportati non si trovasse anche questo, e Walter non avesse riveduto anche il comportamento generale dei nitrosocomposti con la fenilidrazina!

Se Plancher avesse avuto la pazienza d'aspettare la pubblicazione della nostra memoria nella Gazzetta chimica, che spedimmo il 6 luglio scorso e l'invitiamo a leggerne il manoscritto, avrebbe visto che di quel suo elenco nulla ci è sfuggito, nella letteratura che ivi abbiamo potuto più largamente riportare, di quanto poteva aver interesse per l'argomento che ci occupava, rottura cioè del gruppo di due atomi di azoto; ma non ci è sfuggito nemmeno che i pochi tentativi eseguiti in proposito su sostanze contenenti quel gruppo, non sempre adatti alle nostre mire, una sola volta avevano dato nettamente il risultato da noi desiderato, con la riduzione cioè dell'aminoazobenzina in p-fenilendiammina. Nei nove anni decorsi dopo questa osservazione nessun'altra n'era stata pubblicata nè da Walter nè da altri ad incoraggiare la nostra ricerca.

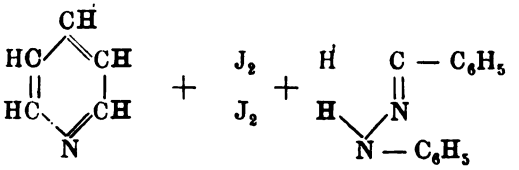
(1) Vedasi Walter, Berichte, *29*, 977 (1896) Ref.
(2) Berichte, *21*, 2609 (1888).
(3) Berichte, *28*, 977 Ref. (1895) e l. c.; Bull. Soc. chim. *16*, 402 e 2067 (1896).

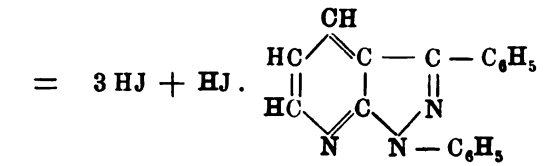
E lasceremo che Plancher apprezzi come più gli aggrada il lavoro da lui eseguito d'avere esteso ai nitroso-timolo, -carvacrolo e -naftoli [1] quanto avevano descritto sette anni prima O. Fischer e L. Wacker [2] per il nitrosofenolo e inoltre per la nitrosoanilina, la nitrosodimetilanilina e la nitrosodifenilammina. Tutto ciò non ci riguarda. Non possiamo però tacere che non arriviamo davvero a comprendere l'ultimo periodo della di lui comunicazione. Esso dice: « Senza entrare nel merito delle osservazioni di Oddo e Puxeddu l'A. crede poter affermare che l'importanza della fenilidrazina come riducente anidro era già per quanto ha detto dimostrata ». Non lo comprendiamo perchè il nostro compito non fu quello di dimostrare tale importanza, nè ci sembra d'aver in alcun modo lasciato adito al sospetto nella nostra comunicazione di averla messa in evidenza noi per i primi. Noi abbiamo descritto soltanto *un'altra applicazione* — questa è l'espressione da noi usata, che non bisogna dimenticare — di tale proprietà riducente — applicazione però certamente nuova, certamente interessante, forse più delle altre trovate finora; che del resto, come egli ha finito col dimostrare, senza volerlo, non sono molto numerose nè molto usate, e che stiamo estendendo largamente e con ottimi risultati allo studio di tutte le famiglie di sostanze contenenti il gruppo azoico o gruppi affini.

Ortoleva G.: *Sovra un nuovo composto che si ottiene per azione del jodio sul benzalfenilidrazone in soluzione piridica.*

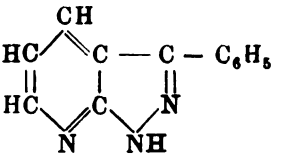
In una nota preliminare (Gazz. chim. ital., XXXIII, *b*, 51) l'A. ha dimostrato che nell'azione del jodio sul benzalfenilidrazone in soluzione piridica, il prodotto principale della reazione è un corpo fusibile a 265°-267°, al quale aveva assegnata la formula $C_{18}H_{18}N_3J$; ma ora, in seguito agli ulteriori risultati ottenuti nello studio di esso, egli ritiene che gli si deve invece assegnare la formola $C_{18}H_{14}N_3J$, e che lo si deve considerare come il jodidrato della nuova base $C_{18}H_{13}N_3$, la cui formazione si può spiegare, con molta probabilità, ammettendo che il iodio ossidi una molecola di piridina ed un'altra di benzalfenilidrazone, nel modo espresso dalla seguente equazione:

(1) Gazz. chim. ital., 25, II, 379, 1895.
(2) L. c.

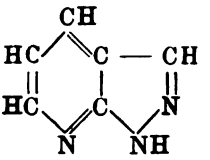




Il fatto più importante che conduce ad attribuire al nuovo corpo $C_{18}H_{13}N_3$ la costituzione sopra espressa, consiste nel suo comportamento col permanganato potassico. Per azione di questo reattivo infatti si perviene ad una nuova base $C_{12}H_9N_3$, fusibile a 75°-78°, alla quale l'A. assegna la costituzione:



L'A. continuerà lo studio dei nuovi corpi ottenuti, nella speranza di trovare nuovi argomenti con i quali dimostrare chiaramente la costituzione per essi proposta, e di pervenire al nuovo nucleo fondamentale:



R. Perotti: *Nuove prove di concimazione con « Kalkstickstoff »*.

In relazione con i suoi precedenti studi sulla determinazione del valore agrario della calciocianamide e sui mezzi con i quali esso potesse venire assicurato, l'A. riferisce alcune nuove prove di concimazione da lui eseguite nel passato anno con il noto prodotto azotato « Kalkstickstoff » (Il campione conteneva azoto totale 15,80 %).

Egli però lo usa — sotterrato od in copertura — trasformandolo precedentemente o con terra o con torba, in miscugli al 25 %, secondo i metodi da lui stesso proposti [1], stabilendo alcuni controlli con solfato ammonico ed altri senza concimazione azotata.

Eseguì le culture in dodici grandi vasi di cm. 35 di diametro e contenenti Kg. 20 di terra, lasciati in piena aria nel terreno annesso al R. Museo Agrario di Roma.

Il quadro delle concimazioni praticate fu il seguente:

N. dei vasi	Concimazione fondamentale	Concimazione speciale	
		sotterrata	in copertura
1	Gr. 1 di perfosfato minerale e Gr. 1 di solfato potassico	Gr. 10 del miscuglio al 25 % di « Kalkstickstoff » e torba	
2			Gr. 10 del miscuglio al 25 % di « Kalkstickstoff » e torba
3		Gr. 20 dello stesso miscuglio	
4			Gr. 20 dello stesso miscuglio
5		Gr. 10 del miscuglio al 25 % di « Kalkstickstoff » e terra	
6			Gr. 10 del miscuglio al 25 % di « Kalkstickstoff » e terra
7		Gr. 20 dello stesso miscuglio	
8			Gr. 20 dello stesso miscuglio
9		Gr. 2 di solfato ammonico puro	
10		Gr. 4 idem	
11		Nessuna concimazione azotata	
12			

[1] Dott. R. Perotti, *Sui processi di trasformazione della calciocianamide nella pratica agraria.* Staz. Agr. Ital., 1905, Vol. XXXVIII, pag. 581-609.

La semina — con gr. 10 per vaso di frumento *duro* — fu eseguita il 24 dicembre 1904; la germinazione avvenne intorno al 20-22 gennaio seguente Lo sviluppo fu assolutamente normale ed il raccolto, eseguito il 26 giugno 1905, dette i seguenti risultati:

N. dei vasi	Culmi	Spighe
1	41,10	15,35
2	44,50	16,25
3	75,00	29,80
4	69,20	26,45
5	47,15	20,60
6	53,65	21,40
7	60,00	27,20
8	58,85	27,35
9	70,10	30,75
10	75,10	32,60
11	40,00	13,25
12	37,20	12,80

Per i quali dati è lecito all'A. concludere che, subordinatamente alla preliminare trasformazione con terra o con torba, è in pratica dimostrato possibile l'uso della calciocianamide nella concimazione; che, anzi, i risultati ottenuti con i miscugli sono appena inferiori a quelli del solfato ammonico.

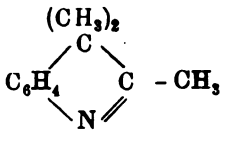
Si è quindi autorizzati a passare all'esperienze in pieno campo dalle quali è a ripromettersi un buon successo.

G. Plancher: *Sulla formola delle indolenine.*

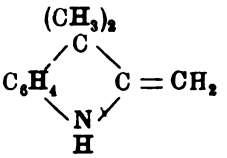
Giacchè in questi ultimi giorni il signor A. Konschegg [1], dopo aver preparato dal metilisopropilchetone e dalla *p*-tolilidrazina

[1] Monatshefte f. Chemie, XXVI, 987.

la Bz.*p*-metil-α.ββ-trimetilindolenina, come io ho ottenuto la α.ββ-trimetilindolenina dalla fenilidrazina e dallo stesso chetone, credette di poter asserire che alle *indolenine* anzichè la formola da me data (I) compete quella di *metilenindoline* (II),



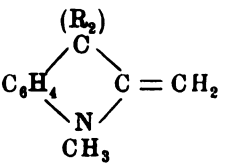
(I)



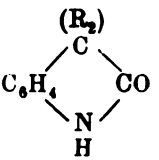
(II)

pur riserbandomi di tornare più ampiamente sull'argomento con nuove esperienze, mi preme di ricordare subito i fatti pei quali io ho assegnato loro la prima formola.

È ben noto che nella alchilazione degli indoli si formano due classi di basi. Le une arrossano rapidamente ed intensamente all'aria; ridotte danno basi terziarie; sono instabili al perganganato col quale si ossidano ad *indolinoni* (IV):



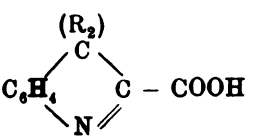
(III)



(IV)

Ad esse venne data la formola ed il nome di metilenindoline (III).

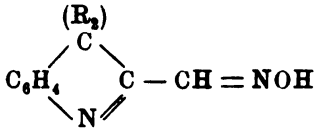
Le basi dell'altra serie non arrossano all'aria; tutto al più lentamente assumono una colorazione che va dal giallo fino al bruno, sono relativamente stabili a freddo alla prova di Baeyer col permanganato in soluzione alcoolica, e solo a più alta temperatura vengono ossidate, ed in allora danno luogo ad acidi carbonici di questa costituzione:



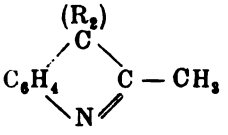
Ridotte assumono due atomi di idrogeno trasformandosi in basi

secondarie, dalle quali si possono riottenere a mezzo del permanganato.

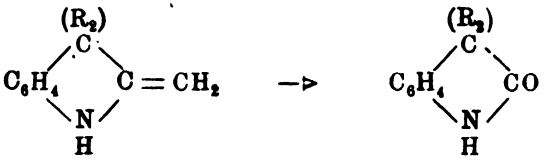
Per azione dell'acido nitroso si trasformano in ossime.



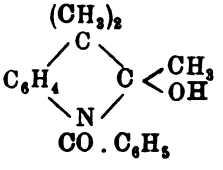
Per questi modi di comportarsi, differenti da quelli delle prime, a queste basi venne da me dato il nome e la formola di indolenine



precisamente perchè la formola spiega la relativa stabilità al permanganato [1], e il modo di ossidarsi, giacchè, attribuendo loro la formola di metilenindoline (V) dovrebbero da esse aspettarsi degli indolinoni (VI)



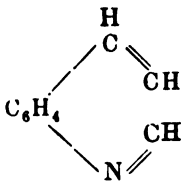
A queste ragioni un'altra se ne aggiunge. La trimetil-indolenina col metodo di Schotten e Baumann dà un benzoilderivato [2]



in modo analogo a quanto ebbe a trovare recentemente A. Reissert

[1] Gazz. chim. ital., 28, II, 335 e seguenti.
[2] Gazz. chim. ital., 29, I, 112.

per le basi terziarie a doppio legame all'azoto del tipo della chinolina [1]



Le ragioni per le quali Konschegg crede di doverne mutare le formole delle indolenine sono: quella che la sua base dà con acido nitroso un prodotto greggio che fornisce la reazione colorata di Liebermann dei nitrosoderivati, ed il fatto che essa dà un acetil- ed un benzoilderivato.

In argomento così importante, a dar molto peso al primo di questi fatti aspetterò che il signor Konschegg abbia separato un prodotto puro che pur conservi quella proprietà; giacchè ho osservato con altre indolenine che quantunque il prodotto greggio desse (non sempre in modo ben distinto) la reazione di Liebermann, viceversa poi, specialmente operando la nitrosazione in soluzione acetica, esso constava quasi esclusivamente di ossima del tipo già detto.

In quanto alla formazione di acilderivati non è un fatto nuovo [2] Anch'io ho ottenuto degli acetil e dei benzoilderivati delle indolenine; i quali, come a lui, anche a me hanno fatto prendere in considerazione per le indolenine la formola tautomera di metilenindoline [3] ed ho ammesso allora ciò che tuttora ritengo cioè che esse possano assumere in certi derivati la detta formola. Ammetto anche ora che le indolenine, una più e l'altra meno facilmente, possano tautomerizzarsi avendo constatato nelle diverse indolenine diverso grado di resistenza agli ossidanti e non trascurabili differenze in altre reazioni.

Per le basi libere invece crederei di preferire la formola indoleninica.

Sul modo di acilarsi di queste basi e sulla costituzione dei loro

[1] Ber d. deutsch. Chem. Gesell., 38, 1603 e seguenti.
[2] Ciamician e Plancher, Gazz. chim. ital., 27, II, 396, 398, 400.
[3] Gazz. chim. ital., 28, II. 36 e 356-359.

acilderivati sussistono ancora delle lacune; a provare che non riguardo il quesito come risolto, rimando il lettore ad una mia recentissima dichiarazione [1], colla quale mi riservo lo studio di questi derivati che intendo di riprendere [2].

Giovanni Romeo *Risposta a una nota dei sigg. Oddo e Colombano intitolata « A proposito della comunicazione del sig. Giovanni Romeo: Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina ».*

Nel N. 13 (anno 1905) dei Rendiconti della Società Chimica di Roma, apparve la comunicazione dei sigg. Oddo e Colombano, letta nella seduta del 23 luglio p. p. riferentesi ad una mia presentata alla detta Società nella seduta del 9 dello stesso mese « *sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina* ».

Avrei voluto rispondere subito, ma preferii, a mio maggiore conforto, di ripreparare il prodotto e rifarne le analisi per controllare quelle da me precedentemente pubblicate e che erano in disaccordo con quelle dei precedenti sperimentatori, e ciò, anche perchè sapevo che le riunioni della Società Chimica sarebbero state ripigliate solamente verso la fine del corrente mese.

Il lavoro da me pubblicato (Ren. Soc. Chim., 1905 N. 12, pagina 119) ha indotto i sigg. Oddo e Colombano ad una risposta (Rendiconti Soc. Chim., 1905, N. 13, pag. 118). Io tengo però a confermare i risultati da me precedentemente ottenuti circa la composizione centesimale della solanina e le sue proprietà fisiche e dichiarare che il processo da me seguito raggiunge lo scopo prefissomi, quello cioè di ottenere un prodotto puro, senza pretese di aver trovato nulla di eccezionale, inquantochè i metodi di estrazione degli alcaloidi presso a poco tutti si somigliano e le manipolazioni per la purificazione del prodotto sono un corredo obbligatorio per tutti coloro che si occupano di tali ricerche.

Per conto mio il processo seguito è semplicissimo e buono perchè mi ha condotto direttamente al prodotto puro quale i precedenti Autori non avevano ottenuto.

(1) Rendiconti dei Lincei, vol. XIV, sem. 2°, serie V, pag. 36.

(2) E' noto al prof. K. Brunner, dal cui laboratorio esce il lavoro di Konschegg, perchè a suo tempo glielo scrissi, che io mi ero occupato delle indolenine che si hanno dalle tolilidrazine, anche prima che uscissero i lavori dei suoi allievi sopra lo stesso argomento, e che avevo dovuto lasciar interrompere il lavoro già incominciato.

In riguardo ai diritti di priorità, faccio rimarcare ai signori Oddo e Colombano che il solanum sodomaeum era noto non solo a me, ma anche ad altri chimici di Messina, assai prima che essi cominciassero ad occuparsene nel Laboratorio di Chimica dell'Università di Cagliari. Il Prof. Gaetano Gaglio nel 1894 (Atti dell'XI Congresso Medico Internazionale di Roma, 1894, vol. 3°, pagine 47) estrasse a Messina, dal solanum sodomaeum, la solanina, a scopo di studio fisiologico e non mancò in seguito di consigliarne lo studio chimico. Io tra gli altri ebbi modo di raccoglierne l'idea e nel 1902 ne intrapresi lo studio assieme al Dott. I. Picone, studio che poi abbandonammo, avendo appreso che altri chimici a Messina si occupavano dell'argomento. Ed anche, secondo che mi consta, il Prof. A. Soldaini, qui in Messina, fece l'anno scorso alcuni studii preliminari sulla solanina.

Il mio lavoro fu mosso precipuamente dalla non concordanza dei risultati ottenuti finora da coloro che si occuparono della solanina, e certo non mi sare permesso, come non mi permetterò mai, di entrare nel campo delle ricerche altrui, togliendo a queste il diritto di priorità, quando esse ricerche siano veramente nuove e presentino quel carattere di originalità che dà pieno diritto alla riserva di un dato campo di studii.

E siccome a chi si occupa serenamente di scienza nulla interessano le polemiche oziose, atteniamoci ai fatti:

Sono giuste o no le mie analisi e di conseguenza la formula greggia della solanina da me stabilita?

Dà la solanina pura circa 3,07 % di azoto, come pubblicarono i sigg Oddo e Colombano (Gazz. chim. ital., 1905, parte I, fasc. I, pag. 35) oppure circa 1,90 come io sostengo?

Le discordanze tra le formule date dai diversi Autori sono principalmente dovuti al diverso contenuto di azoto trovato, e, come gli stessi sigg. Oddo e Colombano fanno rimarcare (Rendiconti Soc. Chim 1904, N. 16, pag. 154) « bastano nelle determinazioni di azoto quelle differenze che ordinariamente rientrano nei limiti di errori sperimentali, per portare una differenza molto considerevole negli atomi di carbonio d'idrogeno e d'ossigeno ».

Come dissi in principio della presente comunicazione, ho voluto ripetere l'analisi su prodotto nuovamente preparato e trovo che i miei precedenti risultati sono esatti.

In tre determinazioni di azoto fatte col metodo di Dumas su sostanza disseccata all'aria a 105°, impiegando rispettivamente gr. 0,4741, 0,544, 0,4187, di solanina trovo, conformemente ai miei precedenti risultati.

N %	1,75	1,8	1,97

In quanto al punto di fusione io pubblicai quello di 291° invece di 286° che è il vero punto di fusione della solanina pura, per una imprevedibile erronea indicazione del termometro allora adoperato che ora ho avuto agio di controllare con uno esatto della Spett. Casa Richard Müller di Braunschweig. Il punto di fusione di 274°-276° ultimamente dato dai sigg. Oddo e Colombano per il prodotto puro è ancora al di sotto del vero. Non è fuori luogo qui ricordare le diverse contraddizioni nelle quali sono incorsi i signori Oddo e Colombano riguardo al punto di fusione nelle loro successive pubblicazioni. Nella loro prima nota (Rend. Soc. Chimica, 1904, N. 16, pag. 155) davano come punto di fusione 245°-250° che confermavano poi in altra memoria (Gazz. chim. ital., 1905, p. I, fasc. I, pag. 37) nella quale però facevano notare che, cristallizzando il prodotto dall'alcool metilico esso fondeva poscia a 275°-280°.

In una terza nota (Rend. Soc. Chim., 1905, N. 12, pag. 116) scrivono riguardo alla solanina:

« Degno di nota è il suo comportamento rispetto al calore: dopo la prima cristallizzazione fonde fra 261°-275° con decomposizione: nelle cristallizzazioni successive il punto di fusione discende gradatamente sino ad arrivare a quello 245°-250° con decomposizione indicato nella prima comunicazione ».

Ed infine, nell'ultima loro comunicazione (Rend. Soc. Chim., 1905, N. 13, pag. 132) scrivono:

« Finalmente la solanina ottenuta col processo del sig. Giovanni Romeo, dopo quattro cristallizzazioni da alcool a 80 % come egli descrive per ottenerla pura, ed anche dopo una quinta cristallizzazione..... fonde decomponendosi fra 274°-276° » smentendo in tal modo, quanto avevano affermato nella nota precedente circa il preteso abbassamento del punto di fusione.

I dati analitici da me dianzi riportati a controllo di quelli da

me prima pubblicati ho voluto esporre perchè solo i fatti nuovi accertati e l'esattezza dei risultati che si espongono dànno serietà e giusto valore alle ricerche scientifiche e la conferma ottenuta porta a me la soddisfazione che il mio modesto contributo alla conoscenza della solanina abbia già condotto i precitati Autori a modificare i loro risultati.

A. Soldaini: *Sulla sostanza grassa e sulla solanina del « solanum sodomeum »*.

L'A. che si era occupato alcuni anni or sono della solanina estratta dal solanum sodomeum ed aveva interrotte quelle ricerche, torna ora ad occuparsene dopo le comunicazioni comparse sull'argomento per parte di Oddo e Colombano e di Romeo.

L'A. descrive due metodi (uno al piombo ed uno alla calce) da lui impiegati per estrarre la solanina dalle bacche del sol. sodomeum. La solanina da lui ottenuta, cristallizzata dall'alcool diluito, a 265° si colorisce un poco, fonde a 279°-80° decomponendosi a 283° con sviluppo di gas.

Dai semi triturati dello stesso solanum, per esaurimento con solfuro di carbonio, egli ha poi estratto un olio che presenta i seguenti caratteri:

Indice di refrazione (refrattom. Zeiss)	72,5	a 28° C
N. di saponificazione . .	182,0	
N. di iodio	145,94	

Trattato con mercurio ed acido nitrico l'olio, dopo qualche ora, diviene semisolido, bianco. Col reattivo di Villavecchia non dà colorazione.

L'A. si riserva lo studio ulteriore di questo olio.

A. Soldaini. — *Sulla solanina del solanum sodomaeum*. (Nota preliminare).

L'A. dopo avere constatato praticamente che i metodi di preparazione finora indicati per la solanina, oltre essere piuttosto lunghi e costosi, non dànno solanina più pura di quella ottenuta col suo metodo alla calce, si è procurato con quest'ultimo una

certa quantità di solanina, allo scopo di conoscere quanto fossero in realtà contradittori i risultati di Oddo e Colombano con quelli di Romeo.

I risultati delle ricerche portano l'A. a concludere, almeno per ora, che le solanine ottenute con i diversi metodi sono identiche e si comportano tutte egualmente in rispetto all'elevazione della temperatura. Egli determina le percentuali dell'azoto nelle varie solanine, ottenute con i diversi processi, e trova, sia col metodo Dumas che col Kjeldhall, valori oscillanti fra 1,80-2,08 %, e come media generale l' 1,90 %.

Circa la determinazione dell'acqua ha trovato che la solanina seccata all'aria su carta perde in stufa ad acqua il 9,29 % di peso: lasciata poi all'aria, a temper. ordinaria riprende parzialmente quest'acqua (l' 8,07 %).

L'A. conclude che è indifferente l' usare l'uno o l'altro metodo di preparazione per ottenere la solanina: è preferibile però quello alla calce, come più sbrigativo e di rendimento superiore (16 ‰ di solanina pura, ricristallizz.). Le discrepanze infine sorte fra Oddo e Colombano ed il Romeo son› da attribuirsi ad impurezze non ben eliminate.

Il Presidente
E. PATERNO'

Il Segretario
I. BELLUCCI

Tip Failli.

RENDICONTI
DELLA
SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 15. Anno III 1905

Seduta del 12 novembre 1905.

Presiede il Prof. Cannizzaro.

È proclamato socio l'Ing. Emilio Carbonelli (Scuola Superiore Navale di Genova).

È proposto a nuovo socio il Dott. Giuseppe La Face dai soci Bellucci e Parravano.

Si comunica una lettera di ringraziamento del V. Presidente Prof. L. Balbiano in risposta ad una di condoglianze inviatagli dalla nostra Società, come dal rendiconto della precedente seduta.

Essendo assente il Presidente Prof. Paternò, il quale improvvisamente si è dovuto allontanare per qualche giorno da Roma, si stabilisce di rimandare alla prossima seduta la discussione dell'ordine del giorno relativo all'insegnamento della Chimica negli Istituti Tecnici.

Si stabilisce anzi che la prossima seduta sia dedicata a tale importantissima discussione, ricordando che il nuovo progetto di legge per la riforma dell'insegnamento nelle Scuole secondarie è di imminente discussione al Parlamento. Si sospende perciò di comunicare ai convenuti anche le considerazioni, relative a tale questione, inviate per iscritto dai soci Prof. Q. Sestini e Prof. A. Alessi dei R. Istituti Tecnici di Cuneo e Reggio Emilia, rimandando tutto alla veniente adunanza del 26 corrente.

Si fanno le seguenti comunicazioni scientifiche:

A. Baldoni: *Su di una nuova combinazione che l'acido salicilico subisce nell'organismo* (*acido salicilglicuronico*).

L'A. ha studiato il comportamento del salicilato sodico nell'organismo animale. Per più giorni, insieme con il cibo, fu somministrato a dei cani di esperimento il salicilato alcalino, alla dose di

3 grammi al giorno (in tutto 38 grammi). Durante il periodo sperimentale l'urina giornaliera, raccolta ed evaporata a bagnomaria fino a consistenza sciropposa, fu riunita insieme. Quando si ottenne una certa massa fu acidificata con H_2SO_4 diluito ed estratta più volte con etere solforico.

Tutti gli estratti eterei, di colore piuttosto scuro e di apparenza oleosa, riuniti fra loro, furono, dopo aggiunta di carbone animale, allungati con acqua e portati su bagnomaria. Le ultime tracce di etere scomparivano e l'estratto rimaneva in soluzione acquosa, che veniva subito filtrata e raccolta in un cristallizzatore. Col raffreddamento il liquido filtrato in parte cristallizzava e i cristalli sottili e corti non precipitavano, ma assumevano l'aspetto di una massa trabecolare, nelle cui trabecole era contenuto il liquido rimasto. Facendo una lieve compressione, si separava finalmente la massa cristallina, quasi bianca, dal liquido colorato.

La parte cristallina, che col cloruro ferrico reagiva intensamente violetta, fu identificata per acido salicilico; la parte liquida, trattata colla stessa soluzione ferrica, reagiva azzurra, con un colore ben diverso dal violetto intenso, ottenuto già colla parte cristallina predetta.

Alla parte liquida, separata colla compressione, si aggiunse carbone animale, si portò su bagnomaria e si filtrò, ma, essendosi ottenuto piccolo risultato, questa operazione fu ripetuta. Dopo alcuni di tali trattamenti, lasciando stare il liquido a se, si separava una nuova parte cristallina e una nuova parte liquida. Ambedue reagivano azzurre col cloruro ferrico. Non si riuscì a far cristallizzare l'ultima porzione liquida, molto oscura, nemmeno lasciando stare per lungo tempo; la parte cristallina invece, per ripetute soluzioni e ricristallizzazioni dall'acqua, dette dei cristalli, che si presentavano man mano più bianchi e reagivano azzurri, con una colorazione sempre più bella e più netta, messi a contatto colla soluzione di percloruro di ferro.

In tal modo l'A. dalla urina dei cani, che prendevano salicilato sodico, è riuscito a separare due sostanze cristalline, l'una delle quali, colla soluzione ferrica, reagisce intensamente violetta, mentre l'altra, collo stesso reattivo, reagisce con un bel colore azzurro.

Questa seconda sostanza, molto leggera e che nell'acqua si scioglie più facilmente dell'acido salicilico, si presenta in belli aghetti, lunghi anche più di un centimetro, sottili, flessibili, di un riflesso setaceo, leggermente colorati. La soluzione acquosa e quella in alcool reagiscono fortemente acide, mentre la soluzione in alcool assoluto reagisce perfettamente neutra. Il punto di fusione corrisponde a 178° C.; durante la fusione la sostanza imbrunisce lievemente.

Tanto la soluzione acquosa, come la alcoolica, scaldate col reattivo di Fehling riducono la soluzione cuprica. Alla luce polarizzata ambedue sono inattive del tutto.

La soluzione acquosa fatta bollire, in apparecchio a ricadere, con acidi minerali diluiti o anche abbastanza concentrati (H_2SO_4 50 %), per la durata di più ore, poco si altera, poichè il liquido reagisce sempre azzurro. Il vapor d'acqua però che si svolge nell'ebollizione, condensato e raccolto, reagisce violetto col percloruro di ferro. Una soluzione acquosa alcalinizzata, fino a reazione nettamente alcalina, imbrunisce e se si fa bollire nello stesso apparecchio a ricadere, per 3-4 ore di tempo, acidificata con H_2SO_4 ed estratta con etere, dà un estratto etereo che reagisce violetto col cloruro ferrico.

Questo estratto etereo risultò formato di acido salicilico, mentre la parte non estratta dall'etere, trattata convenientemente con floroglucina od orcina ed acido cloridrico, dette la reazione dell'acido glicuronico.

La sostanza era affatto priva di N. Seccata nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante, fu sottoposta all'analisi elementare, e fornì percentuali corrispondenti alla formula $C_{13}H_{12}O_8$.

Per questi fatti l'A. crede di poter asserire che la nuova combinazione, avvenuta nell'organismo del cane, sia l'unione dell'acido salicilico coll'acido glicuronico con perdita di $2H_2O$. La perdita delle due melecole d'acqua spiega perchè la soluzione in alcool assoluto reagisce neutra, non avendosi alcun gruppo — COOH scoperto, mentre nella soluzione acquosa e in quella alcoolica gli elementi dell'acqua scioglierebbero uno dei due legami e si ripristinerebbe un gruppo — COOH.

In questi ultimi giorni I. V. Zavadsky ha comunicato una

Nota preventiva in cui dice di avere isolato dalle urine di soggetti, che ricevevano salicilato, un acido salicilglicuronico, il quale sarebbe poco stabile, come si può dimostrare dalla sua trasformazione rapida da levogiro a destrogiro e viceversa.

L'A., basandosi sulla stabilità del prodotto da lui ottenuto e sulla assoluta inattività di una soluzione della sostanza alla luce polarizzata, ritiene di avere isolato dall'urina dei cani, dietro somministrazione di salicilato sodico, una nuova combinazione dell'acido salicilico, differente da quella descritta dallo Zavadsky.

Le medesime ricerche, fatte sulle urine del cane, furono eseguite anche sulle urine dell'uomo, al quale veniva propinato salicilato sodico. In questo caso non si riscontrò traccia della nuova combinazione salicilica, mentre si ottenne benissimò l'acido salicilurico, come aveva già descritto il Bertagnini. Dalle urine del cane, dalle quali era stato isolato l'acido salicilglicuronico, non si riuscì ad estrarre l'acido salicilurico.

A. Mieli: *Sulla saponificazione di un etere polibasico.*

L'A. ha studiato dal lato della cinetica-chimica la saponificazione del citrato di etile. Cercando di applicare alla reazione le formule delle reazioni monograde del 1°, 2°, 3° 4° ordine non ha trovato valori costanti per quei coefficienti che secondo la teoria dovrebbero esserlo. Anche applicando il metodo integrale per ottenere l'ordine della reazione non ha ottenuto un risultato ben netto; l'ordine sembra essere fra il 1° ed il 2°, avvicinandosi al primo. Questo fatto lo ha portato a supporre, come è anche presumibile, tanto per ragioni di meccanica chimica, quanto anche per considerazioni cinetiche, che la reazione avvenga in diversi gradi successivi. Nel caso presente questi dovrebbero essere tre e le singole reazioni essere del secondo ordine. L'A. per comparare i resultati teorici con l'esperienza, ha integrato il sistema d'equazioni differenziali che esprimono l'insieme delle reazioni suddette, ed ha ottenuto tre relazioni fra il tempo e le concentrazioni. Per calcolare queste però era necessario conoscere le costanti di velocità delle singole reazioni; ora, per azioni ignote, forse cataliche, non è possibile ottenere ciò. In questo caso quindi non si può dare una prova positiva della trigradia della reazione, sebbene ciò sia presumibile. Lo studio verrà seguitato con sostanze analoghe.

G. Ponzio: *Sul cosidetto « ipoclorito di acetossima ».*

L'A. ha studiato l'azione dell'ipoclorito sodico sull'ossima dell'acetone, dimostrando che il composto che ne risulta, che finora si chiamava ipoclorito di acetossima, e al quale si assegnava la formola $(CH_3)_2C = NOCl$, contiene invece un atomo di ossigeno in più, e quindi non è altro che il 2-cloro-2-nitropropano

$$CH_3 - C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NO_2\end{matrix} - CH_3$$

L'A. ha fatto agire l'acetossima sull'ipoclorito sodico raffreddato. Si formano prima delle goccioline azzurre le quali per azione di un eccesso di ipoclorito si raccolgono al fondo in un liquido incolore. Questo è il 2-cloro-2-nitropropano, come lo dimostrano l'analisi, la densità di vapore, l'identità di esso con il 2-cloro-2-nitropropano ottenuto per azione del cloro sulla soluzione alcalina del nitroisopropano $CH_3, CHNO_2, CH_3$, ed infine la sua stabilità verso gl'idrati alcalini. Però il 2-cloro-2-nitropropano è il prodotto finale della reazione: come prodotto intermedio si forma il 2-cloro-2 nitrosopropano $CH_3 - C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NO\end{matrix} - CH_3$. la cui formazione è rivelata dalle goccioline azzurre che si originano in principio, il quale poi per azione di un eccesso di ipoclorito sodico si ossida a 2-cloro-2-nitropropano.

Infatti l'A. ha preparato il nitroso-derivato per azione del cloro sulla soluzione di acetonossima in idrato sodico, e l'ha poi ossidato a nitro-derivato agitandolo con quantità sufficiente di ipoclorito sodico.

Quindi la trasformazione dell'acetonossima in 2-cloro-2-nitropropano si può rappresentare così:

$$(CH_3)_2C = NOH \xrightarrow{Cl} (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NO\end{matrix} \xrightarrow{O} (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NO_2\end{matrix}.$$

L'A. continua lo studio del comportamento verso l'ipoclorito sodico dei composti che contengono uno o più gruppi NOH.

Il Segretario

S. CANNIZZARO — I. BELLUCCI

Tip. Failli.

RENDICONTI
DELLA
SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 16. **Anno III** **1905**

Seduta del 26 novembre 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

È proclamato socio il Dott. Giuseppe La Face (Roma).

È proposto a nuovo socio il Dott. Carlo Montanari dai Prof. Paternò e Rimini.

Il *Presidente* ricorda come nell'ordine del giorno di questa seduta sia stata iscritta la discussione sull'insegnamento della Chimica negli Istituti Tecnici, a seconda del nuovo progetto di legge presentato al Parlamento. A proposito di questo argomento sono giunti per iscritto, alla Presidenza della Soc. Chimica, delle considerazioni da parte dei soci Professori A. Alessi (R. Istituto Tecnico di Reggio Emilia), A. Ferratini (id. id. di Messina), A. Minozzi (id. id. di Arezzo), Q. Sestini (id. id. di Cuneo). Si dà lettura delle lettere inviate da questi Professori, nonchè di una lettera giunta da Napoli, dalla Società Nazionale fra i laureati in Scienze, con la quale si esprimono ringraziamenti ed auguri per l'iniziativa presa dalla nostra Società.

Prima di aprire la discussione su questo argomento il *Presidente* osserva come non sia compito dalla nostra Società di prendere in esame il progetto di legge in generale, poichè la discussione trascenderebbe in altri numerosi campi, ma sia suo dovere e diritto l'occuparsi esclusivamente della Chimica. A parte la convenienza o meno di misurare col metro gli studi, come vorrebbe il progetto, certo è che se questo verrà approvato dal Parlamento, come è stato presentato, la Chimica riceverà in Italia un colpo fatale, con immenso danno del progresso nazionale. Gli Istituti Tecnici rappresentano il primo passo per gli insegnanti di Chimica: con l'esigere, per l'ammissione a quelle cattedre, le due lauree in Fisica ed in Chimica non si fa che un cammino all'indietro

dappoichè è noto che un tempo si conseguiva una sola laurea cumulativa in Fisica ed in Chimica, che poi per l'enorme progresso fatto dalle due scienze fu necessità scindere in due lauree distinte.

Il *Presidente* apre quindi la discussione sull'argomento.

Il *Prof. Salvadori* crede che la quistione da sollevarsi dovrebbe limitarsi alla perequazione delle ore di lavoro. I Professori di Chimica degli Istituti Tecnici hanno sette ore di lavoro settimanali (3 ore di lezione, 4 di esercizi). Per raggiungere il limite delle ore imposte dalla nuova legge potrebbero introdursi per i Professori di Chimica nuove ore di lavoro, con l'istituire altri insegnamenti affini di cui pur si sente la necessità (ad. es: la merceologia); ma non volendo fare questo si tenga conto per i Professori delle materie sperimentali delle ore di lavoro occupate nella preparazione delle lezioni e nella direzione dei gabinetti scientifici. Dovrebbero per lo meno calcolarsi due ore in più di lavoro per ognuna delle tre ore di lezione settimanali, con che si raggiungerebbe anche per la Chimica il limite minimo di ore. In questo senso il Prof. Salvadori propone un ordine del giorno.

Il *Presidente Prof. Paternò* non trova conveniente limitare la questione soltanto al numero delle ore di lavoro ma crede bene affrontarla anzitutto dal lato del danno generico che ne verrebbe all'insegnamento scientifico. Entrando nelle idee del Prof. Salvadori si verrebbe ad accettare implicitamente il progetto di legge. Le ore di lezione e di esercizi per un Professore di scienze sperimentali sono ben poca cosa di fronte alle ore di lavoro che egli deve spendere se vuol conservarsi un uomo di studio e mantenersi al corrente dei progressi della sua scienza.

Il *Prof. Oddo* condivide queste idee del Presidente. Il lavoro di un Professore di scienze sperimentali non consiste soltanto nel far lezione, ma nel saper dirigere il Laboratorio cui è stato preposto. Data la funzione veramente direttiva che ha preso la chimica nel movimento moderno tutte le altre nazioni non risparmiano gli sforzi più generosi per il progresso di questa scienza. Qui in Italia invece si tenta di togliere quel poco che esiste, mentre anche per le condizioni speciali del nostro paese si dovrebbe far di tutto per un maggiore sviluppo degli studi chimici, miglio-

rando i laboratori chimici degli Istituti Tecnici e facendo si che anche nei licei l'insegnamento della chimica venisse impartito dai Professori di questa materia.

D'accordo con le idee del Presidente, il Prof. Oddo propone che la nostra Società faccia notare come i Professori di Chimica compiono tante ore di lavoro in più delle calcolate, attendendo alla preparazione delle lezioni, alle loro ricerche, a quelle degli studenti e del loro personale, e metta anche in rilievo la necessità di estendere ai Licei l'insegnamento della chimica con personale proprio come negli Istituti Tecnici.

Il *Dott. Gasparini* crede che le proposte che la Società farà debbano essere più pratiche che è possibile, tenendo in mente che saranno ben difficilmente accettati quegli emendamenti alla legge i quali importino un qualsiasi aggravio al bilancio.

I professori di chimica, a secondà che provengono dal ramo di scienze naturali o di matematiche, potrebbero ad es: a complemento del numero delle ore di lezione, insegnare uno di questi due rami di studi nelle scuole tecniche.

Il *Presidente Prof. Paternò* non condivide la proposta del Dott. Gasparini, soprattutto per la dignità dei chimici italiani. La vera proposta pratica è quella di sostenere con argomenti reali la necessità che l'insegnamento della chimica sia impartito senza abbinamenti con altri studi. La questione và sostenuta ponendo in rilievo l'interesse degli studi chimici e proponendo che per i professori di chimica venga considerato anche il tempo adibito alla preparazione delle lezioni, alla direzione del gabinetto, al lavoro del laboratorio.

Il *Prof. Salvadori* trova giuste le idee del Prof. Paternò e vi si associa completamente.

Il *Prof. Del Torre* nota come la questione riguarda da un lato il danno che ne deriverebbe alle discipline chimiche, dall'altro l'istruzione nel senso pratico. Conviene anche egli che sia bene far precedere all'ordine del giorno che verrà compilato una breve esposizione del danno che deriverebbe alla chimica dalle disposizioni contenute nella nuova legge. In questo progetto di legge, per quanto si ritenga e si voglia, non è poi contenuta una vera perequazione di ore. Il solo contare le ore, prescindendo dal numero degli studenti, non costituisce per gli insegnanti una perequazione

del lavoro. Così un professore ad es.: che insegna ad una classe di 40 alunni, non si trova nelle condizioni di un altro che ha soltanto sei alunni.

Il Prof. Del Torre insiste anche egli affinchè per i professori di scienze sperimentali si tenga conto delle ore di preparazione delle lezioni e della direzione del relativo gabinetto. Non è quindi necessario l'andare a cercare per i Professori di chimica altre ore d'insegnamento, oltre quelle di obbligo date dai programmi.

Il *Prof. Balbiano*, propone col consenso unanime dei soci presenti, che il Presidente nomini una commissione per redigere un opportuno ordine del giorno.

Il *Presidente Prof. Paternò* chiama a far parte di questa commissione i soci presenti Professori Balbiano, Oddo, Alessi, Del Torre e Salvadori. Si rimane di intesa che tale commissione si radunerà nel pomeriggio stesso in modo da rendere subito possibile la presentazione dell'ordine del giorno al Ministro della Pubblica Istruzione ed agli On. deputati componenti la Commissione parlamentare, della quale presentazione il Presidente promette di interessarsi personalmente (1).

(1) La Commissione radunatasi nel pomeriggio ha redatto il seguente ordine del giorno che trovasi inserito nella lettera da presentarsi al Ministro ed agli On. commissari del Parlamento.

Roma, 26 novembre 1905.

Onorevole Signore,

Mi onoro di portare a conoscenza della S. V. Ill.ma un ordine del giorno votato dall'assemblea della Società chimica di Roma, nei seguenti termini:

« La Società Chimica di Roma, dopo ampia discussione sulle condizioni fatte all'insegnamento della chimica dal disegno di legge sul miglioramento economico dei Professori secondari; considerando che la specializzazione della fisica e della chimica è stata introdotta come necessaria conseguenza dei progressi fatti da tali scienze, non può a meno di deplorare che il nuovo progetto voglia ristabilire l'unione dei due insegnamenti, costringendo così a fare un passo addietro nello sviluppo delle scienze sperimentali che sono tanta parte nel movimento civile ed economico del paese.

« Considerando poi che tale grave inconveniente sarebbe scongiurato, qualora nell'assegnazione delle ore d'obbligo, determinate dall'art. 10 del disegno di legge, si tenesse conto che i professori di scienze sperimentali prestano l'opera propria, non soltanto nelle ore di scuola, ma anche nel lavoro di laboratorio, nella preparazione di esperienze per le lezioni e nella direzione dei gabinetti; esprime il voto, che per tali discipline, le ore d'obbligo non superino quelle che si ritengono necessarie, giusta i programmi dei rispettivi insegnamenti ».

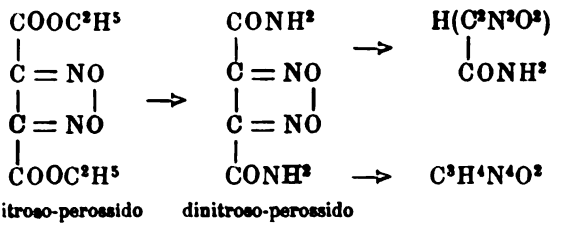
Sono sicuro che la S. V. vorrà tener presente le ragioni che militano in favore del desiderio, manifestato, può dirsi da tutti i chimici italiani, e che non mira ad interesse di persone, ma al progresso della scienza, che riceverebbe un grave ed irrimediabile colpo, ove la legge fosse approvata così com'è stata presentata.

Il Presidente
E. PATERNO'

Si fanno quindi le seguenti dichiarazioni scientifiche.

C. Ulpiani. - *Sulla costituzione degli acidi fulminurici* — Nota II.

In un lavoro precedente sull'argomento l'A. ha comunicato come facendo agire a freddo l'ammoniaca concentrata sul dinitroso-perossido dell'etere succinico si ottenga l'amide corrispondente e come facendo agire l'ammoniaca concentrata e calda su questa amide si ottengano composti a 3 at. di C. del gruppo degli acidi fulminurici, quali la β.iso.fulminuramide e l'ac. fulminurico di Liebig



dinitroso-perossido dell'etere succinico — dinitroso-perossido dell'amide succinica

Tanto il dinitroso-perossido dell'etere succinico, come il dinitroso-perossido dell'amide succinica sono quasi del tutto insolubili nell'acqua fredda e pochissimo solubili nell'acqua calda. Invece, mantenendoli all'ebollizione in presenza di una grande quantità d'acqua per molti giorni finiscono collo sciogliersi completamente ed evaporandone la soluzione si possono isolare altri prodotti della serie fulminurica finora non conosciuti che l'A. descrive.

Azione dell'acqua bollente sul dinitroso-perossido dell'etere succinico.

100 grammi di dinitroso-perossido dell'etere succinico sono messi con circa tre litri d'acqua in un grande pallone e su bagno di sabbia mantenuti all'ebollizione con refrigerante a ricadere per parecchi giorni, fino a che cioè tutto l'etere è entrato in soluzione. A questo punto il liquido dopo neutralizzazione con ammoniaca viene evaporato a b. m. fino a circa un decimo del suo volume. Per raffreddamento la soluzione così concentrata si rapprende in una massa cristallina, da cui per ripetute cristallizzazioni si ot-

tiene un prodotto bianco cristallizzato in lamine leggermente untuose, che fonde a 218°. La sostanza ha reazione neutra e all'analisi presenta la formula

$$C^5H^9N^3O^4 = \begin{array}{l} NH^4 \\ | \\ (C^2N^2O^2) \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

Questo sale di NH^4 dà per doppia decomposizione un sale d'Ag, discretamente solubile nell'acqua bollente, da cui cristallizza per raffreddamento in grandi prismi trasparenti che hanno la composizione $C^5H^5O^4N^2Ag = \begin{array}{l} Ag(C^2N^2O^2) \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$

Se sulla soluzione acquosa concentrata del sale ammonico descritto si filtra in corrente d'idrogeno una soluzione satura a freddo di barite, il liquido resta limpido per qualche minuto, poi d'improvviso si ha sviluppo d'ammoniaca e formazione di un ricco deposito di cristallini, che filtrati e lavati rapidamente alla pompa presentano la composizione

$$\left.\begin{array}{l} (C^2N^2O^2) \\ | \\ COO \end{array}\right\rangle Ba + 2H^2O$$

Questo sale di bario esplode riscaldato sulla lamina di platino e perde a 100° la sua acqua di cristallizzazione.

Sospendendo questo sale di bario nell'acqua e aggiungendo acido cloridrico diluito, il sale di bario si scioglie immediatamente con viva effervescenza per sviluppo di anidride carbonica.

Estraendo con etere questa soluzione cloridrica del sale di bario ed evaporando l'etere resta indietro un olio che analizzato presenta la composizione $H^2(C^2N^2O^2)$. Quest'olio è discretamente solubile nell'acqua e la sua soluzione acquosa abbandonata a se stessa assume un intenso colore giallo e proprietà coloranti analoghe a quelle dell'acido picrico.

L'olio di fresco preparato, sciolto in etere e trattato con ammoniaca alcoolica dà un sale ammonico, che, ricristallizzato dall'alcool assoluto ed analizzato presenta la composizione: $\begin{array}{l} H \\ (C^2N^2O^2) \\ NH^4 \end{array}$

La sua soluzione acquosa dà con nitrato d'argento un precipitato bianco, che, ricristallizzato dall'acqua bollente, presenta la composizione $\begin{matrix} H \\ (C^2N^2O^2) \\ Ag \end{matrix}$

Il meccanismo di formazione dei sopradetti composti può essere illustrato col seguente schema:

$$\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ | \\ (C^2N^2O^2) \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} H \\ | \\ (C^2N^2O^2) \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + CO^2 + C^2H^5OH$$

$$\begin{matrix} NH^4 \\ | \\ (C^2N^2O^2) \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + Ba(OH)^2 = H^2O + NH^3 + C^2H^5OH + \begin{matrix} (C^2N^2O^2) \\ | \\ COO \end{matrix} \Big\rangle Ba$$

$$\begin{matrix} (C^2N^2O^2) \\ | \\ COO \end{matrix} \Big\rangle Ba + 2HCl = BaCl^2 + \begin{matrix} H \\ (C^2N^2O^2) \\ H \end{matrix} + CO^2$$

Resta a stabilire la costituzione dell'aggruppamento $(C^2N^2O^2)$. Che questo gruppo nel dinitroso-perossido dell'etere succinico abbia la costituzione di un dinitroso-perossido è fuori di dubbio per il suo meccanismo di formazione dall'etere acetacetico e per la sintesi fattane dal Beckh ossidando l'etere diossimido-succinico di Söderbaum: tuttavia si può ammettere che nei prodotti ottenuti dall'A. nella demolizione graduale di questo etere impiegando prima l'acqua bollente, poi la barite e poi l'acido cloridrico l'aggruppamento possa essersi modificato dando origine o all'ossifurazano o al nitroaceto nitrile.

$$\begin{matrix} H.C = NO \\ | \quad\quad | \\ H.C = NO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} OH.C = N \\ | \quad\quad \Big\rangle O \\ HC = N \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CN \\ | \\ H^2CNO^2 \end{matrix}$$

Ora di questi composti solo il nitro aceto nitrile è conosciuto ed è una sostanza cristallizzata in grandi prismi, che fondono a 40°; quindi l'olio della formula $H^2(C^2N^2O^2)$ ottenuto dall'A. non può essere che o l'ossifurazano o il primo termine della serie dei dinitrosi perossidi, così bene illustrata dall'Angeli.

Per decidere l'A. si riserva di completare le ricerche istituite sull'argomento. Fin da ora però accenna alle maggiori probabilità che sono per la formola di dinitroso-perossido, in quantochè questa sostanza $H^2C^2N^2O^2$ di fronte all'idrogeno solforato si comporta in maniera affatto analoga al dinitroso-perossido dell'amide succinica. Infatti la soluzione acquosa dell'olio non dà alcuna colorazione col cloruro ferrico nè alcun precipitato con acetato di rame: invece sottoposta ad una corrente d'idrogeno solforato, a leggiero calore, dà immediatamente deposito di zolfo e dopo filtrazione ed ebollizione dà evidentissime le due reazioni.

Azione dell'acqua bollente sul dinitroso-perossido dell'amide succinica.

100 gr. di dinitroso-perossido dell'amide succinica vengono sospesi in circa tre litri d'acqua in un gran pallone e mantenuti all'ebollizione per parecchi giorni fino a soluzione completa dei cristalli. Concentrando ora il liquido a circa un ottavo del suo volume si deposita per raffreddamento in bei cristalli la β.iso.fulminuramide (p. fus. 175°). Filtrando e trattando il filtrato con nitrato mercuroso si ha un abbondante precipitato, che viene raccolto su un filtro e accuratamente lavato. Il filtrato, che così si ottiene, è ora trattato con idrogeno solforato e, dopo filtrazione, concentrato e precipitato con la soluzione ammoniacale di rame, con che si forma lentamente il composto cuprammonico dell'acido fulminurico di Liebig.

Questi due composti così ottenuti, la β.iso, fulminuramide e l'acido fulminurico di Liebig sono identici a quelli ottenuti dall'A. nell'azione dell'ammoniaca concentrata e calda sul dinitroso perossido dell'amide succinica. In questa azione però dell'acqua bollente si ottiene inoltre un altro composto nel voluminoso precipitato avuto col nitrato mercuroso. Spappolando infatti questo precipitato nell'acqua e demolendolo con idrogeno solforato si ha, dopo filtrazione e concentrazione, formazione di un'abbondante massa di cristalli, che, purificati per ripetute cristallizzazioni dall'acqua, in cui a freddo sono poco solubili, fondono a 247° e presentano all'analisi la composizione $C^3N^3O^3H^3$ degli altri acidi fulminurici. Questo nuovo acido è per il suo alto punto di fusione e per le

altre proprietà essenzialmente diverso dagli altri acidi fulminurici finora noti, però, essendo stato ottenuto insieme coll'acido fulminurico di Liebig e coll'acido β.iso fulminurico dal medesimo composto e col medesimo meccanismo l'A. crede che almeno per questi tre acidi fulminurici si debba ammettere il medesimo piano di struttura.

$$\begin{array}{c} CONH^2 \\ | \\ (C^2N^2O^2) \\ | \\ CONH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H \\ | \\ (C^2N^2O^2) \\ | \\ CONH^2 \end{array}$$

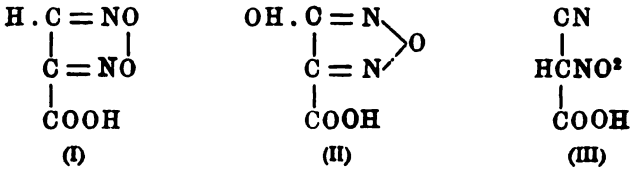
Questo nuovo acido presenta una differenza notevole nel comportamento chimico: esso, trattato colla barite anche a freddo, svolge ammoniaca e forma un sale di Bario che dall'acqua bollente, in cui è pochissimo solubile, cristallizza in magnifici prismi trasparenti, mentre tanto l'acido fulminurico, che il β.iso possono essere anche bolliti lungamente con barite concentrata senza svolgere ammoniaca: in questi due acidi non è riuscita finora con alcun mezzo la saponificazione del gruppo amidico.

Il sale di Bario, così ottenuto presenta all'analisi la composizione $\left.\begin{array}{c} (C^2N^2O^2) \\ | \\ COO \end{array}\right\rangle Ba + 3H^2O$ identica a quella del sale di Bario descritto nella 1ª parte di questo lavoro, soltanto esso si scioglie nell'acido cloridrico senza effervescenza ed estraendo con etere la sua soluzione cloridrica si ha dopo separazione ed evaporazione dell'etere un residuo cristallino e non un olio come nel caso del 1º sale di Bario.

I cristalli così ottenuti si purificano per cristallizzazione dall'etere, fondono a 125º con decomposizione e analizzati presentano la composizione $\begin{array}{c} H.(C^2N^2O^2) \\ | \\ COOH \end{array}$

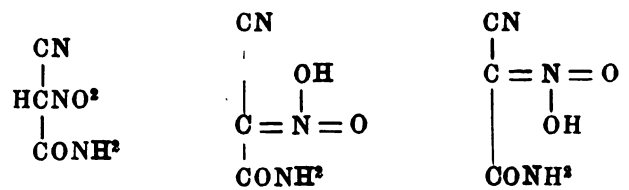
Analogamente il sale di ammonio di quest'acid , che l'A. ha ottenuto per azione dell'ammoniaca alcoolica sulla soluzione eterea dell'acido e che cristallizza dall'alcool diluito in bellissimi aghi, all'analisi presenta la composizione $\begin{array}{c} H.(C^2N^2O^2) \\ | \\ COONH^4 \end{array}$

Per questo acido fondente a 125° l'A discute le tre formole:

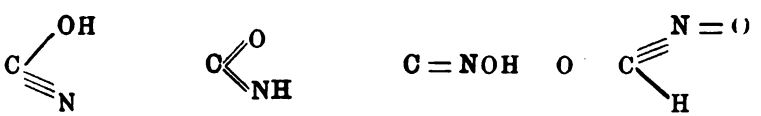


esclude subito la II perchè l'acido ossifurazan carbonico è noto e fonde a 175° ed ammette la I per l'acido corrispondente al sale di bario ottenuto nella 1ª parte di questo lavoro.

L'A. spera di risolvere per altra via la questione quando avrà completata la serie di ricerche che ha in corso sull'argomento. Attualmente crede probabile per i tre acidi fulminurici, che si ottengono per azione dell'acqua bollente sul dinitroso-perossido dell'amide succinica, il tipo strutturale della formola (III) ammettendo per esso tipo tre modificazioni isomeriche.



Da ultimo l'A. passa in rassegna i numerosi acidi del tipo $(CNOH)^3$ descritti nella letteratura riportandoli ai tre tipi;

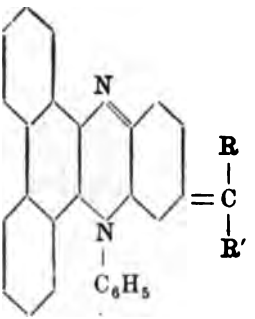


facendo rilevare come nella serie cianica ed isocianica l'O sia legato al C mentre nella fulminica è legato all'N.

G. Bargellini: *Condensazione della flavindulina con composti metilenici.*

L'A., per suggerimento del prof. F. Sachs, ha preparata una serie di prodotti di condensazione della flavindulina con composti metilenici, serie di cui il Sachs aveva fin dal 1898 ottenuto il primo rappresentante (della desossibenzoina). Nella condensazione, che

avviene in soluzione alcoolica in presenza di soda, si formano composti del tipo:



L'A. ha preparati i prodotti di condensazione della flavindulina coi seguenti composti

acetilacetone	$R - CO - CH_3$ $R' - CO - CH_3$
etere acetacetico	$R - CO - CH_3$ $R' - COOC_2H_5$
etere malonico	$R - COOC_2H_5$ $R' - COOC_2H_5$
etere cianacetico	$R - COOC_2H_5$ $R' - CN$
malonitrile	$R - CN$ $R' - CN$
cianuro di benzile	$R - CN$ $R' - C_6H_5$
desossibenzoina	$R - C_6H_5$ $R' - CO - C_6H_5$

I composti ottenuti sono verdi o bleu. A differenza del prodotto di condensazione della flavindulina colla desossibenzoina, per il quale Sachs potè nettamente osservare un cloridrato labile bleu ed uno stabile rosso aranciato, gli altri composti preparati, dànno di preferenza subito i cloridrati stabili rosso-aranciati.

G. Bargellini: *Sopra alcuni derivati solfonici dell'anidride naftalica.*

Riscaldando a b. m. per 1-2 ore una soluzione al 10 % di anidride naftalica nell'acido solforico fumante, l'A. ha potuto pre-

parare *l'acido naftalmonosolfonico*, che era già stato ottenuto e descritto da Anselm e Zuckmayer.

Secondo l'A., esso è un *acido naftal-3-solfonico* 1) perchè fuso con potassa, dà un'anidride ossinaftalica fusibile a 287°, differente dall'anidride 4-ossinaftalica fusibile a 257° ottenuta dall'acido 4-bromonaftalico; 2) perchè quest'anidride ossinaftalica fusibile a 287° in cui esso si converte nella fusione con potassa, è la stessa anidride ossinaftalica che si può preparare dall'acido 3-nitronaftalico, passando per l'amido- e il diazo-composto.

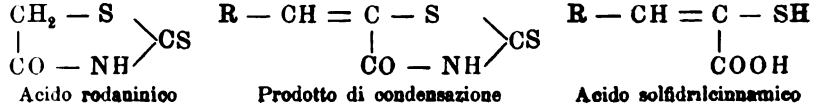
Riscaldando invece per 2-3 ore fino a 200°-230° una soluzione al 10 % di anidride naftalica nell'acido solforico fumante, l'A. ha potuto isolare un *acido naftaldisolfonico* il cui sale di bario cristallizza nell'acqua con $4H_2O$ e nell'acqua contenente un po' d'alcool con $2H_2O$. La sua anilide è ben cristallizzata e si fonde a circa 300°. Esso è forse un *acido naftal-3-7-disolfonico*.

Facendo agire il bromo sopra una soluzione di anidride naftalica nell'acido solforico fumante, l'A. ha ottenuto un *acido dibromonaftalsolfonico* fusibile a 204-205°, il cui sale di bario cristallizza con $8H_2O$. La sua formula di costituzione è probabilmente quella di un *acido 4-5-dibromonaftal-3-solfonico*.

L'acido naftalmonosolfonico e il naftaldisolfonico si sciolgono nell'acido solforico senza presentare affatto il fenomeno della fluorescenza: ciò porta alla conclusione che la fluorescenza che presenta l'anidride naftalica in soluzione solforica non è affatto dovuta alla formazione di acidi naftalsolfonici.

G. Bargellini: *Prodotti di condensazione dell'acido rodaninico colle aldeidi.*

In seguito all'osservazione di Nencki che l'acido rodaninico si condensa colle aldeidi e dopo che Bondzynsky riuscì ad ottenere dall'acido benzilidenrodaninico, con la barite, l'acido solfidrilcinnamico, l'A. ha cominciato a preparare una serie di prodotti di condensazione dell'acido rodaninico colle aldeidi aromatiche, coll'intenzione di studiare la decomposizione di essi colla barite e preparare così gli acidi solfidrilcinnamici corrispondenti.



Acido rodaninico — Prodotto di condensazione — Acido solfidrilcinnamico

L'A., usando come condensante l'acido solforico conc. o l'HCl (d = 1,19), ha preparato i prodotti di condensazione dell'acido rodaninico coll'aldeide benzoica, l'aldeide salicilica, l'aldeide m-ossibenzoica, l'aldeide p-ossibenzoica, l'aldeide anisica, l'aldeide p-omosalicilica, colla vaniglina, col piperonalio, coll'aldeide cinnamica e col furfurolo (quest'ultimo usando come condensante la soda).

Le soluzioni di questi prodotti tingono in giallo la lana e la seta, ma le colorazioni ottenute sono poco stabili.

Colle aldeidi grasse e coi chetoni, sia grassi che aromatici, l'A. non ha potuto per ora ottenere i corrispondenti prodotti di condensazione coll'acido rodaninico, in presenza di acido solforico o di acido cloridrico.

Continuano le ricerche su questo argomento.

V. Paolini : *Sopra il dosamento del tiofene.*

L'azione del solfato mercurico sul tiofene venne prima sperimentato dal Denigès [1], e a seconda che si opera in soluzione acquosa o in presenza di alcool metilico si ottengono due differenti combinazioni $(HgSO_4HgO)_2 2C_4H_4S + H_2O$ o pure $HgSO_4(HgO)_2C_4H_4S$.

Più tardi Otto Dimroth [2] sostituiva l'acetato mercurico al solfato: anche qui si forma un precipitato che rappresenta una combinazione di tiofene con acetato basico di mercurio C_4H_4S $(HgOCOCH_3) + HgOH$.

Liebermann e Pleus [3] applicando il metodo del Dimroth su alcune varietà di benzolo contenenti quantità note di tiofene, trovano anch'essi valori concordanti.

Questi risultati del Dimroth, del Liebermann e del Pleus vennero confutati in una recente Nota [4] del sig. C. Schwalbe, il quale non solo esclude l'acetato mercurico come possibile reattivo per il dosamento del tiofene, ma mette in dubbio anche l'esistenza del precipitato mercurico ottenuto dal Dimroth.

Per risolvere la quistione L'A. ha studiato l'azione dell'acetato mercurico in soluzione acquosa satura su tiofene puro.

I risultati finora ottenuti gli permettono di concludere che la

(1) Bull. soc. chim., 15, 1064 — Compt. rend., 120, 628, 781.
(2) B. B. 32, 758, 1899.
(3) B. B. 37, 2461, 1904.
(4) B. B, 2208, 1905.

reazione è tutt'altro che quantitativa, e che il precipitato mercurico ottenuto dal Dimroth possiede la composizione $C_4H_4S(HgC_2H_3O_2)_4$, composizione che ha potuto confermare anche con l'analisi del corrispondente composto clorurato $C_4H_4S(HgCl)_4$.

L'andamento della reazione fa prevedere che anche in questo composto l'acetato mercurico esplica una blanda azione ossidante.

La ricerca e lo studio del prodotto di ossidazione, permetterà all'A. di concludere in modo definitivo.

L. Vanzetti: *I siliciuri del ferro. — Un caso di formazione nel forno elettrico.*

Durante alcune reazioni in forno elettrico (800 A, 80 V), in cui reagivano a temperature di ca. 3000°, calce, silice e carbone, si formarono nella massa fusa, dei bottoni di un siliciuro dallo aspetto metallico, di durezza 7 circa e di peso specifico circa 6. I singoli bottoni hanno aspetto omogeneo e mostrano una pasta amorfa compatta. Contengono tutti da 33 a 34 % di silicio, il resto è ferro. Rispondono quindi alla formola Fe Si. La loro origine è dovuta alla presenza di ferro nel carbone adoperato (cock con ca. 3 % di ferro calcolato come Fe_2O_3). La durata della reazione (2 ore) favoriva l'unione delle particelle di Fe Si formatosi nei vari punti della fusione. Il prodotto è quasi puro; i suoi caratteri rispondono pienamente ai caratteri fisico-chimici del siliciuro preparato per altra via.

In un caso speciale l'addizione di rame al Fe Si ne provocò la decomposizione; il composto Fe_2Si magnetico, che ne risultava, rimaneva impastato in una lega di rame e siliciuro di rame, da cui si poteva liberare facilmente con acido nitrico.

Operando sulle stesse miscele a temperatura più elevata (a volatilizzazione della calce) per 3 ore si ottenne vicino a lingotti simili ai precedenti, però più ricchi di silicio, delle masse cristalline laminari a composizione più complessa, specie di carbosiliciuri.

Ciò che concorre a dimostrare la grande affinità, che il ferro ha per il silicio a quelle elevate temperature, è il fatto che nell'intervallo di tempo che durò la reazione, quasi tutto il metallo è stato trasformato in siliciuro; esso era anzi l'intermediario nella riduzione della silice.

Il Presidente
E. PATERNO'

Il Segretario
I. BELLUCCI

Tip. Failli.

RENDICONTI
DELLA
SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 18. **Anno III** **1905**

Seduta del 10 dicembre 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

E' proclamato socio il Dott. Carlo Montanari.

E' proposto a socio il Prof. Pietro Gucci dai soci Prof. Cannizzaro e Paternò.

Il Presidente *Prof. Paternò* riferisce di aver presentato personalmente il noto ordine del giorno, riguardante l'insegnamento della Chimica nelle scuole secondarie, al Ministro della P. I. ed agli on. Deputati componenti la Commissione parlamentare che esaminava il progetto di legge. Per quanto egli raccomandasse vivamente di prendere in considerazione ed accettare le giuste considerazioni della nostra Società, ognuno sa come la Camera non abbia accettato emendamenti per quello che riguarda l'insegnamento della Chimica.

Il Presidente assicura che nella prossima discussione di tale legge in Senato saprà fare il suo dovere nella speranza di miglior successo.

Legge frattanto alcuni telegrammi di plauso e di adesione all'iniziativa presa dalla nostra Società, inviati da molti Professori di fisica e scienze naturali di Torino, nonchè dal Prof. Piutti a nome di molte Società scientifiche e Professori di Napoli.

Il *Prof. Bruni* dice che la Società chimica deve essere molto grata al suo Presidente Prof. Paternò per quello che ha già fatto e per quello che promette di fare in Senato. Ricorda che il Ministro della P. I. ha recentemente nominata una Commissione per studiare le riforme da introdursi nelle scuole secondarie, la quale, per quanto conti una maggioranza quasi assoluta di letterati, non potrà non prendere in considerazione i voti delle Società scienti-

fiche per il miglioramento delle relative branche di studio. Crede che sarebbe molto opportuno che la nostra Società facesse pervenire a tale Commissione i suoi desiderati in modo da impedire se non altro che essa peggiori ancora le condizioni dell'insegnamento e degli insegnanti di chimica.

Il *Presidente* ringrazia il Prof. Bruni e promette che verrà redatto un breve memoriale da consegnarsi alla Commissione cui ha accennato il Prof. Bruni, cercando di aver compartecipi in ciò la Società chimica di Milano ed altre Società scientifiche affini.

Si fanno quindi le seguenti comunicazioni scientifiche:

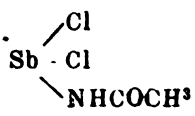
G. Bruni ed A. Manuelli. — *Dissociazioni idrolitiche in solventi diversi dall'acqua.*

Uno dei casi tipici di idrolisi è il seguente: Un sale di una base debole polivalente solubile in acqua e le sue soluzioni concentrate stabili, specialmente quando vi sia stato aggiunto un po' di acido libero. Versando però questa soluzione chiara in molta acqua, avviene l'idrolisi e si separa l'idrato od un sale basico insolubile. Ciò, come è noto, avviene ad es. per i tricloruri di antimonio e di bismuto.

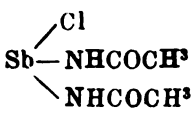
Gli AA. hanno trovato un caso completamente analogo a questo nel comportamento che presentano i due sali ora menzionati nell'acetamide e nella formamide, cioè in due amidi acide alle quali si sà per studi recenti che spetta un alto potere dissociante. L'esperianza procede nel miglior modo con l'impiego della formamide (2 vol.) e del tricloruro di antimonio fuso (1 vol.); la soluzione rimane così completamente chiara e si presenta stabile anche lasciata a sè per lunghissimo tempo. Versando però questa soluzione in circa dieci volumi di formamide pura, si forma subito un forte intorbidamento e poi un precipitato bianco, molto abbondante e voluminoso. Questo precipitato raccolto il più rapidamente possibile su di un filtro, fu seccato fra carta ed analizzato.

Come prodotto di questa « *amidolisi* » del tricloruro di antimonio potevano formarsi i seguenti tre prodotti:

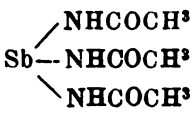
I



II



III



Il prodotto formatosi nella reazione sopradescritta non corrisponde esattamente ad alcuna delle tre formole qui riportate; si formano piuttosto a seconda delle circostanze in cui si opera dei miscugli specialmente di II e di III, come del resto poteva aspettarsi dato che anche la polvere di Algarotti non ha composizione costante.

Esperienze analoghe con il cloruro di bismuto non furono possibili per la lentezza con cui il prodotto ottenuto poteva separarsi per filtrazione e per l'alterabilità di esso da parte dell'umidità atmosferica. Nessun dubbio però può esservi che anche in tal caso si abbia analoga reazione ed analogo prodotto.

Comportamento pure del tutto analogo presentano le soluzioni molto diluite di tricloruro di antimonio in acetammide.

Queste reazioni scoperte dagli AA. si prestano benissimo come esperienze di lezione e possono fornire una delle più semplici dimostrazioni di idrolisi in solventi diversi dall'acqua.

G. Bruni e M. Padoa. — *Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici.*

W. Ostwald dava nel 1894 nel suo Trattato *Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie* una teoria generale della formazione dei solfuri come di altri simili precipitati in base alla legge dell'azione di massa ed all'ipotesi della dissociazione elettrolitica. Da essa si deduce che l'equilibrio

$$H^2S + ZnCl^2 \rightleftarrows 2HCl + ZnS$$

od altro simile si sposterà verso destra o verso sinistra, od in altri termini il solfuro verrà precipitato o verrà disciolto, secondochè la concentrazione dell'idrogeno solforato nella soluzione aumenterà o diminuirà.

Come fa osservare Ostwald nelle condizioni ordinarie di esperienza, tale concentrazione è pressochè invariabile e cioè è determinata dalla solubilità dell'idrogeno solforato alla pressione atmo-

sferica. Si può prevedere da un lato la possibilità di aumentare questa concentrazione e per conseguenza di precipitare dei solfuri che nelle condizioni ordinarie non precipitano, aumentando la pressione, ed inversamente di impedire la precipitazione di altri che ordinariamente si depositano creando un ambiente a pressione diminuita.

Esperienze a questo proposito non furono però, a quanto consta agli AA., mai eseguite. Parve quindi a questi non privo di interesse il verificare se la geniale ipotesi dell'Ostwald corrisponda a realtà e se anche questa fra le conseguenze fatte prevedere dalla teoria della dissociazione elettrolitica si verifichi.

Gli AA. hanno perciò eseguito alcune esperienze a forte pressione su soluzioni di sali manganosi, ferrosi, di cobalto, di nickel, zinco e cadmio, adoperando i relativi solfati o cloruri ed aggiungendo a quelle soluzioni (Co, Ni, Zn e Cd) le quali precipitano, nelle ordinarie condizioni, parzialmente o totalmente per azione di ac. solfidrico, tanto acido cloridrico fino ad avere una soluzione che nelle ordinarie condizioni non precipitava più affatto.

Queste soluzioni si versarono entro piccole provette al cui fondo era saldata una sottile bacchetta di vetro che serviva da piede e poste poi in tubi contenenti idrogeno solforato liquido, in modo che la soluzione salina non si trovàsse a contatto che con i vapori del gas solfidrico. Detti tubi venivano poi chiusi alla lampada, abbandonandoli alla temperatura ordinaria.

Si aveva cura che rimanesse sempre acido solfidrico liquido al fondo del tubo: onde la pressione era quella del vapore saturo dell'idrogeno solforato alla temperatura dell'esperienza (10°; 15°), cioè secondo le misure di Regnault di 14,34 atm. a 10° e di 13,38 atm. a 15°.

Tutte le soluzioni sopra indicate diedero un abbondante precipitato del solfuro relativo, colla sola eccezione del solfuro manganoso, il quale, come è noto fra tutti i solfuri di questo gruppo è il più solubile.

I tubi dopo alcuni giorni venivano introdotti di nuovo nel miscuglio frigorifero e quindi aperti. Nessuno dei solfuri precipitati si ridisciolse; soltanto quello di zinco col riscaldamento.

Gli AA. hanno voluto anche verificare la seconda parte della previsione di Ostwald e cioè la mancata precipitazione di certi sol-

furi ed il loro sciogliersi una volta formati operando a pressione ridotta. Esperienze preliminari su questo indirizzo hanno provato nel caso del solfuro di cadmio la giustezza di questa seconda deduzione.

Però gli AA. si riserbano di tornare su questo argomento, eseguendo anche prove d'indole quantitativa.

G. Gallo. — *Equivalente elettrochimico dell'iodio.*

L'A. fondandosi sulla legge dell'elettrolisi del Faraday si è proposto di arrivare al p. at. di questo elemento mediante la determinazione del suo equivalente elettrochimico. Impiega due voltametri ad Ag in serie nella modificazione proposta da Richard, Collins, ed Heimrod, e sottopone all'elettrolisi nello stesso circuito una soluzione di ioduro potassico, contenuta nell'apparecchio seguente. Due tubi di vetro che si possono chiudere con tappo a smeriglio funzionano rispettivamente da spazio anodico e spazio catodico. I due tubi sono messi in comunicazione fra loro mediante due tubicini laterali saldati a metà circa della loro altezza, piegati ad S e terminanti in un recipiente intermedio chiuso da un turacciolo a tre fori. Attraverso il terzo foro passa un tubicino di vetro munito di rubinetto mentre il tubo anodico, termina esso pure alla parte inferiore con rubinetto. La chiusura del tubo catodico viene fatta con un tappo cavo di vetro, munito di un forellino a cui corrisponde un foro simile nella parete del tubo, in modo da permettere o da impedire a volontà la comunicazione fra l'interno del tubo e l'esterno. Gli elettrodi di Pt sono saldati per l'anodo alla parte superiore del tubo, per il catodo alla parte inferiore del tubo rispettivo. L'esperienza viene fatta ponendo una certa quantità di iodio metallico in contatto del catodo, fissandolo con un batuffolo di lana di vetro e quindi chiudendo il tubo catodico col tappo in modo che i due forellini siano coincidenti; si introduce la soluzione di ioduro nel tubo anodico, riempendo completamente l'apparecchio. Chiude poi col tappo il tubo anodico, e segna il livello del liquido, per rendere manifesto dallo spostamento di questo, un eventuale svolgimento di ossigeno. In questo modo la diffusione dell'iodio dall'anodo al catodo e viceversa è completamente evitata. Terminata l'elettrolisi, chiude il tappo del tubo ca-

todico, apre il rubinetto inferiore del tubo anodico, e tenendo chiuso il tappo superiore di questo, permette al liquido contenuto in esso, insieme all'iodio messo in libertà di discendere in un recipiente sottoposto, mediante apertura del rubinetto intermedio.

L'I. messo in libertà viene determinato mediante soluz. di iposolfito sodico circa $\frac{N}{50}$.

L'A. ha eseguito una lunga serie di determinazioni. Da esse si deduce come media aritmetica il valore 126,89 (0 = 16) peso atomico dell'iodo, valore che si avvicina più a quello classico dello Stas, che ai valori ottenuti ultimamente dai sigg. Ladenburg, Scott e Baxter, i quali arrivarono in seguito alle loro determinazioni all'I. = 126,98. L'A. discute i risultati di queste esperienze, ritenendo che delle piccole cause di errore possono avere influito sui suoi risultati, ma affermando d'altra parte che il p. at. dell'I. non può essere inferiore, al valore 126,89, perchè le eventuali piccole cause di errore sarebbero nel suo caso tutte di ordine sottrattivo. Fa rilevare infine come il metodo di determinazione del peso atomico fondato sulla legge di Faraday, possa dare risultati soddisfacenti, e trae dal suo lavoro le seguenti conclusioni:

1) Il p. at. dell'iodio determinato in base alle leggi di Faraday sarebbe = 126,89 (0 = 16).

2) L'iodio nelle soluzioni di ioduri si comporta sempre come ione monovalente.

3) L'apparecchio impiegato in queste determinazioni, può venire adottato come voltametro a titolazione di iodio, per piccole intensità di corrente.

Paternò e Spallino. — *Sui composti ossonici dell'etilene.*

Il Prof. Paternò in una conferenza tenuta il 12 marzo di quest'anno alla Società aveva accennato ad una nuova classe di composti ossonici, dei quali un esempio dei più semplici sarebbe stato il bromuro dell'ossido di etilene preparato dal Wurtz pel quale assegnava la formula:

$$C_2H_4 - \underset{\underset{Br}{|}}{O} - \underset{\underset{Br}{|}}{O} - C_2H_4$$

L'esperienza ha trovato che il bromuro di Wurtz ha veramente la formula doppia, e che il diossietilene che da esso si forma, è capace di combinarsi a freddo direttamente col bromo rigenerando il bromuro $(C_2H_4)_2O_2Br_2$. Queste esperienze rendono inoltre assai probabile che il biossietilene contenga l'ossigeno tetravalente ed abbia la struttura:

$$C_2H_4 . O . = O . C_2H_4 .$$

Il Presidente
E. PATERNO'

Il Segretario
I. BELLUCCI

Tip. Failli.

RENDICONTI
DELLA
SOCIETÀ CHIMICA DI ROMA

N. 18. Anno III 1905

Seduta del 24 dicembre 1905.

Presiede il Presidente Prof. Paternò.

E' proclamato socio il Prof. Pietro Gucci.

E' proposto a nuovo socio il Dott. Giuseppe Ghirardi dal Prof. Paternò e dal Dottor Spallino.

Si fanno le seguenti comunicazioni scientifiche:

Alessandro Callegari. — *Sui sali di rame e di nichelio di alcuni amminoacidi.*

L'A. prepara il sale di rame del più semplice β-aminoacido cioè della β-alanina

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$$

e prova che esso presenta tutte le proprietà dei sali rameici, sia per il colore azzurro chiaro, sie per le reazioni coi comuni reattivi; ciò concordemente ai risultati di Bruni e Tornani i quali fecero notare che i sali di rame e di nichelio degli α-aminoacidi della serie grassa presentano le proprietà dei composti metalloammonici, cioè contengono il metallo non allo stato di ione ma nella massima parte legato in un complesso non dissociato.

L'A. sotto questo rapporto studia anche i sali di rame e di nichelio dell'acido aminosolforico $NH_2 SO_3H$ e trova che essi si allontanano da quelli dei composti metalloammonici come era da aspettarsi perchè questo corpo ha più analogia con le amidi acide che non cogli amminoacidi.

L'A. tentò inoltre di ottenere il sale di rame dell'acido idrazincarbonico del Stollè; egli potè osservare una colorazione violetta caratteristica dei composti cuproammonici, ma dopo poco ebbe una riduzione energica e separazione di rame metallico.

Riuscì a preparare il sale di nichel:

$$(NH_2 . NH . COO)_2Ni$$

ammettendo per l'acido come più probabile la formola

$$\begin{array}{l} NH - COON_2H_5 \\ | \\ NH - COOH, \end{array}$$

cioè un sale d'idrazina dell'acido idrazincarbonico.

R. Ciusa. — *Composti d'addizione del trinitrobenzolo.*

L'A. riferisce su alcuni prodotti d'addizione che si ottengono fra le sostanze aromatiche contenenti la catena laterale — CH = N — e i derivati del trinitro benzolo, acido picrico, trinitrotoluolo, ecc.

Le ricerche furono estese agli idrazoni delle aldeidi aromatiche: benzoica, salicilica, anisica, vaniglina e piperonal; nonchè alle aldazine delle aldeidi benzoica e furfurica, ed alla benziliden-saliciden-cinnamilidenanilina.

L'addizione avviene facilmente mescolando à caldo le soluzioni alcooliche equimolecolari. Pel raffreddamento cristallizzano i composti d'addizione.

La capacità delle sostanze contenenti un — CH = N - di addizionarsi coi derivati del trinitro benzolo, ecc., potrebbe considerarsi come derivata dall'analogia fra la catena laterale — CH = N — e la catena laterale propenilica — CH = CH — contenuta nei composti recentemente studiati da Bruni e Tornani.

Ma è necessario per poter affermar ciò fare delle ulteriori esperienze che l'A. si propone di eseguire al più presto.

T. Costa. — *Ricerche sugli acidi cromici.*

L'A. si propone di decidere quale sia l'acido che trovasi disciolto nell'acqua, quando questa agisce sull'anidride cromica CrO^3. Ha perciò determinato il punto d'ebollizione delle soluzioni acquose di acido cromico.

I risultati avuti concordano con quelli che l'Ostwald aveva ottenuti da misure crioscopiche eseguite sulle stesse soluzioni di CrO^3. L'A. è indotto perciò ad ammettere anche per questa via l'esistenza dell'acido $Cr^2O^7H^2$ e non CrO^4H^2.

Circa poi l'idrato CrO^3, H^2O descritto dal Moissan, l'A. fa notare che, operando nelle precise condizioni indicate da quest'ultimo,

la conducibilità di una soluzione di CrO^3 non varia quando si riscalda questa a 100° e poi si raffredda a 0°, donde si deduce che non è variata la composizione della soluzione.

Questo fatto porta alla conclusione, secondo l'A., che anche in queste speciali condizioni non si forma in soluzione l'acido CrO^4H^2.

Il Presidente
E. PATERNO'

Il Segretario
C. GIALDINI

Tip. Failli.

INDICE DEGLI AUTORI

A

ALAGNA E. Vedi E. Mameli ed E. Alagna . . . . . Pag. 127
ANGELUCCI O. Contributo alla costituzione del gruppo N^2O^3 dei pernitroso composti . . . . . „ 33

B

BALDONI A. Su di una nuova combinazione che l'acido salicilico subisce nell'organismo (ac. salicil-glicuronico). . . . „ 161
BARBIERI G. Nitrati doppi del cerio tetravalente . . . . „ 15
BARBIERI G. Titolazione dei nitriti per mezzo dei sali cerici . „ 49
BARBIERI G. e GALEATI D. Determinazione del cobalto per via iodometrica . . . . . „ 68
BARBIERI G. e GALEATI D. Sulla determinazione del cobalto per via iodometrica . . . . . „ 73
BARBIERI G. e CALZOLARI F. Sopra un nuovo sale cobaltico . „ 76
BARBIERI G. e NEPPI B. L'ossalato ferroso nell'analisi volumetrica. „ 16
BARGELLINI G. Condensazione della flavindulina con composti metilenici . . . . . „ 176
BARGELLINI G. Sopra alcuni derivati solfonici dell'anidride naftalica . . . . . „ 177
BARGELLINI G. Prodotti di condensazione dell'acido rodaninico con le aldeidi . . . . . „ 178
BELLUCCI I. e PARRAVANO N. Sulla costituzione di alcuni piombati. „ 17
BERTOLO P. e RANFALDI G. Sull'artemisone ed isoartemisone . „ 34

BETTI M. Sulla reazione fra β-naftolo, formaldeide ed idrossilammina . . . . . Pag. 144
BETTI M. e MUNDICI C. Sopra una reazione di condensazione dei pirazoloni . . . . . „ 124
BIANCHI G. Vedi N. Tarugi e G. Bianchi . . . . . „ 122
BORGO A. Vedi G. Mazzara ed A. Borgo . . . . . „ 8
BORGO A. Vedi G. Mazzara ed A. Borgo . . . . . „ 19
BORGO A. Vedi G. Mazzara ed A. Borgo . . . . . „ 20
BRUNI G. e SAVARÈ B. Sulla natura e sulle proprietà delle soluzioni colloidali e delle gelatine . . . . . „ 2
BRUNI G. e TORNARI E. Sui picrati ed altri prodotti di addizione di composti non saturi . . . . . „ 34
BRUNI G. e MANUELLI A. Dissociazioni idrolitiche in solventi diversi dall'acqua . . . . . „ 182
BRUNI G. e PADOA M. Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici . . . . . „ 183
BUCCI G. Vedi F. Giolitti e G. Bucci . . . . . „ 98

C

CALLEGARI A. Sui sali di rame e di nichelio di alcuni aminoacidi . . . . . „ 188
CALVELLO E. Sulla determinazione quantitativa dell'acido urico nelle orine col metodo di Arthand e Butte, modificato da Gautrelet . . . . . „ 34
CALZOLARI F. Vedi G. Barbieri ed F. Calzolari . . . . . „ 76
CINGOLANI M. Vedi E. Paternò ed M. Cingolàni . . . . . „ 54
CINGOLANI M. Vedi C. Ulpiani ed M. Cingolani . . . . . „ 104
CIUSA R. Composti di addizione del trinitrobenzolo . . . . „ 189
COLOMBANO A. Vedi G. Oddo ed A. Colombano . . . . . „ 128
COLONNA A. Di alcuni acetati e formiati metallici . . . . „ 18
COMANDUCCI E. e LOBELLO R. Azione dell'etere isosuccinico sopra anilina, p-toluidina e p-amidofenoli. . . . . „ 85
COSTA T. Ricerche sugli acidi cromici . . . . . „ 189
CUTITTA S. Sul 2-4-8 trinitro 7 metilacridone . . . . . „ 146

D

DI PALMA S. Vedi G. Romeo e S. Di Palma. . . . . „ 21
DI PALMA S. Vedi A. Soldaini ed S. di Palma . . . . . „ 136

E

Errera G. Formazione rimarchevole di un etere etilico . . Pag. 52
Errera G. e Maltese R. Sull'ossidazione del 4-6 nitroamino 1-3 metaxilene . . . . . „ 50
Errera G. e La Spada G. Nuovo metodo di sintesi dei derivati del fluorene e del difenile. . . . . „ 77

F

Fortini V. Su alcune nuove relazioni fra tallio ed alluminio . „ 70

G

Galeati D. Sulla presenza del nucleone nei vegetali. . . . „ 53
Galeati D. Vedi G. Barbieri e D. Galeati . . . . . „ 68
Galeati D. Vedi G. Barbieri e D. Galeati . . . . . „ 78
Gallo G. Equivalente elettrochimico del tellurio. . . . . „ 5
Gallo G. Equivalente elettrochimico del jodio . . . . . „ 185
Gialdini C. Su composti solfocianici dell'iridio . . . . . „ 79
Giolitti F. Sulla basicità dell'acido periodico . . . . . „ 8
Giolitti F. Sulle proprietà dell'uranato ammonico . . . . „ 9
Giolitti F. e Bucci G. Sui solfati uranosi . . . . . „ 98
Gorni F. Comportamento crioscopico dei composti trialogenati del fosforo, arsenico, antimonio in bromoformio . . . . „ 18
Gorni F. Sul riconoscimento e determinazione dell'acido salicilico nelle sostanze alimentari . . . . . „ 58

L

La Spada G. Vedi G. Errera e G. La Spada. . . . . „ 77
Levi-Malvano M. Gli idrati del solfato di berillio . . . . „ 101
Lobello R. Vedi E. Comanducci ed R. Lobello . . . . . „ 85

M

Maltese R. Vedi G. Errera ed R. Maltese . . . . . „ 50
Mameli E. Su un nuovo apparecchio per estrazione dei liquidi „ 126

MAMELI E. Posizione dei gruppi NO^2 ed NH^2 nei mononitro ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici . . Pag. 126
MAMELI E. ed Alagna E. Azione dello joduro di magnesiopropile sul piperonal . . . . . „ 127
MANUELLI A. Vedi G. Bruni ed A. Manuelli . . . . . „ 182
MANUELLI C. e MASELLI C. Condensazione dell'acido ftalonico con le o-diammine . . . . . „ 59
MARINO L. e SERICANO G. Studio chimico-fisico sulla natura chimica degli enzimi e della loro attività . . . . . „ 146
MASELLI C. Vedi C. Manuelli e C. Maselli . . . . . „ 59
MAZZARA G. e BORGO A. Nuove ricerche sul monocloro e sul monoclorotribromopirrolo . . . . . „ 8
MAZZARA G. e BORGO A. Azione del cloruro di solforile sull'α-metilindolo . . . . . „ 19
MAZZARA G. e BORGO A. Azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico . . . . „ 20
MAZZUCCHELLI A. Sopra la cosidetta regola di valenza dei sali polibasici . . . . . „ 80
MIELI A. Sulla saponificazione di un etere polibasico . . „ 164
MILAZZO A. Vedi A. Tamburello ed A. Milazzo . . . . „ 62
MUNDICI C. Vedi M. Betti e C. Mundici . . . . . „ 124

N

NEPPI B. Riduzione dei persolfati a mezzo dell'acido ossalico e loro titolazione volumetrica . . . . . „ 71
NEPPI B. Vedi G. Barbieri e B. Neppi . . . . . „ 16

O

ODDO B. Azione del cloruro di solforile sulle combinazioni organo-magnesiache miste . . . . . „ 20
ODDO G. e PUXEDDU E. Riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli per mezzo della fenilidrazina . . . . . „ 113
ODDO G. e COLOMBANO A. Sui prodotti che si estraggono dal " Solanum sodomaeum „ (Linn.) . . . . . „ 115
ODDO G. e COLOMBANO A. Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina . . . . . „ 128

Oddo G. e Puxeddu E. Sulla fenilidrazina come agente riduttore . Pag. 147
Ongaro G. Sopra un allofane del M. Civillina e sua genesi . „ 103
Ortoleva G. Sopra un nuovo composto che si ottiene per azione dello Iodio sul benzalfenilidrazone in soluzione piridica . . „ 149

P

Padoa M. Vedi G. Bruni ed M. Padoa . . . . . „ 183
Pannain E. Elettrolisi delle imidi . . . . . „ 85
Paolini V. Sopra il dosamento del tiofene . . . . . „ 179
Parravano N. Su alcuni bicromati complessi . . . . . „ 89
Parravano N. Vedi I. Bellucci ed N. Parravano . . . „ 17
Paternò E. Sull'ossigeno tetrovalente e sopra una nuova classe di composti dell'ossonio . . . . . „ 48
Paternò E. e Cingolani M. Studi sull'epicloridrina . . . „ 54
Paternò E. e Spallino R. Sui composti ossonici dell'etilene . „ 186
Peratoner A. e Tamburello A. Ossipiridine dall'acido piromeconico e dal maltolo . . . . . „ 41
Perotti R. Sull'impiego dei solfocianuri nella concimazione . „ 138
Perotti R. Nuove prove di concimazione con " Kalkstickstoff „ „ 150
Piutti A. e Stoppani E. Sulla presenza del bismuto nelle piriti di Agordo . . . . . „ I
Plancher G. Sulla fenilidrazina come agente riduttore in chimica organica . . . . . „ 185
Plancher G. Sulla formula delle indolenine . . . . „ 152
Ponzio G. Sull'acido 2-3 ipogeico . . . . . „ 21
Ponzio G. Note di laboratorio . . . . . „ 61
Ponzio G. Sul cosidetto ipoclorito di acetossima . . . . „ 165
Puxeddu E. Vedi G. Oddo ed E. Puxeddu . . . . . „ 113
Puxeddu E. Vedi G. Oddo ed E. Puxeddu . . . . . „ 147

Q

Quartaroli A. Sull'equilibrio chimico di alcune basi messe simultaneamente in contatto con acido fosforico . . . . . „ 37

R

Ranfaldi G. Vedi P. Bertolo e G. Ranfaldi . . . . . „ 84
Rodano G. Vedi C. Ulpiani e G. Rodano . . . . . „ 108

ROMEO G. Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina Pag. 149
ROMEO G. Sulla formola greggia e sulle proprietà della solanina „ 156
ROMEO G. e DI PALMA S. Sopra un nuovo metodo di analisi del citrato di calcio . . . . . „ 21

S

SAVARÈ B. Vedi G. Bruni e B. Savarè . . . . . „ 2
SERICANO G, Vedi L. Marino e G. Sericano . . . . . „ 146
SOLDAINI A. Relazioni eventuali di composizione e di costituzione della d-lupanina e dell'i-lupanina con la sparteina . „ 138
SOLDAINI A. Sulla sostanza grassa e sulla solanina del " solanum sodomaeum „ . . . . . „ 159
SOLDAINI A. Sulla solanina del " solanum sodomaeum „ . . „ 159
SOLDAINI A. e DI PALMA. Azione del calore sul cloridrato di d-lupanina e sulla d-lupanina ed i-lupanina . . . „ 136
SPALLINO R. Vedi E. Paternò ed R. Spallino . . . . „ 186
STOPPANI E. Vedi A. Piutti ed E. Stoppani . . . . . „ 1

T

TAMBURELLO A. Sul lattone dell'acido triacetico . . . . „ 23
TAMBURELLO A. Vedi A. Peratoner ed A. Tamburello . . . „ 41
TAMBURELLO A. e MILAZZO A. Sintesi di alcuni derivati alogenici dell'osotriazolo . . . . . „ 62
TARUGI N. Intorno alla determinazione di piccole quantità di manganese . . . . . „ 121
TARUGI N. e BIANCHI G. Nuovo processo rapido ed esatto per la determinazione di solfati e sali di bario . . . . „ 122
TORNARI E. Vedi G, Bruni ed E. Tornari . . . . . „ 34

U

ULPIANI C. Sulla costituzione degli acidi fulminurici . . . „ 24
ULPIANI C. Per la sintesi dei nitroeteri . . . . . „ 30
ULPIANI C. e CINGOLANI M. Sulla fermentazione della guanina . „ 104
ULPIANI C. e RODANO G. Elettrosintesi nel gruppo degli ossimidoeteri . . . . . „ 168
ULPIANI C. Sulla costituzione degli acidi fulminurici . . . „ 171

V

VANZETTI L. I siliciuri di ferro . . . . . „ 180
VENDITORI D. Sulla riduzione dei ferricianuri alcalini . . » 98

INDICE DELLE MATERIE

A

Acetati. Di alcuni acetati e formiati metallici . . . . . Pag. 18
Acetossima ipoclorito. Sul cosidetto ipoclorito di acetossima . „ 165
Acridone. Sul 2-4-8 trinitro 7 metilacridone . . . . . „ 146
Allofane. Sopra un allofane del M. Civillina e sua genesi . . „ 103
Amino-acidi. Sui sali di rame e di nichelio di alcuni aminoacidi „ 188
Artemisone. Sull'artemisone ed isoartemisone . . . . . „ 34

B

Basi. Sull'equilibrio chimico di alcune basi messe simultaneamente in contatto con acido fosforico . . . . . „ 37
Benzalfenilidrazone. Sopra un nuovo composto che si ottiene per azione dello jodio sul benzalfenilidrazone in soluzione piridica . . . . . „ 149
Berillio. Gli idrati del solfato di berillio . . . . . „ 101
Bicromati. Su alcuni bicromati complessi . . . . . „ 39
Bismuto. Sulla presenza del bismuto nelle piriti di Agordo . „ 1

C

Calcio. Sopra un nuovo metodo di analisi del citrato di calcio „ 21
Carbopirrolico acido. Azione del cloruro di solforile sull'acido α-carbopirrolico . . . . . „ 20

Cerio. Nitrati doppi del cerio tetravalente . . . . . Pag. 15
Cobalto. Sopra un nuovo sale cobaltico . . . . . „ 76
Cobalto. Determinazione del cobalto per via iodometrica . . „ 68
Cobalto. Sulla determinazione del cobalto per via iodometrica . „ 73
Colloidali soluzioni. Sulla natura e sulle proprietà delle soluzioni colloidali e delle gelatine . . . . . „ 2
Combinazioni organo-magnesiache. Azione del cloruro di solforile sulle combinazioni organo-magnesiache miste . . . „ 20
Crioscopia. Comportamento crioscopico dei composti trialogenati del fosforo, arsenico, antimonio in bromoformio . . . „ 18
Cromo. Ricerche sugli acidi cromici . . . . . „ 189

E

Enzimi. Studio chimico-fisico sulla natura chimica degli enzimi e della loro attività . . . . . „ 146
Epicloridrina. Studio sull'ipicloridrina . . . . . „ 54
Estrattore. Su un nuovo apparecchio per estrazione di liquidi . „ 126
Etilene. Sui composti ossonici dell'etilene . . . . . „ 186
Etilico etere. Formazione rimarchevole di un etere etilico. . „ 52

F

Fenilidrazina. Sulla fenilidrazina come agente riduttore in chimica organica . . . . . „ 135
Fenilidrazina. Sulla fenilidrazina come agente riduttore . . „ 147
Ferricianuri. Sulla riduzione dei ferricianuri alcalini . . . „ 98
Ferro. L'ossalato ferroso nell'analisi volumetrica . . . „ 16
Flavindulina. Condensazione della flavindulina con i composti metilenici . . . . . „ 176
Fluorene. Nuovo metodo di sintesi di derivati del fluorene e del difenile . . . . . „ 77
Ftalonico acido. Condensazione dell'acido ftalonico con le o-diammine . . . . . „ 59
Fulminurici acidi. Sulla costituzione degli acidi fulminurici . „ 24
Fulminurici acidi. Sulla costituzione degli acidi fulminurici . „ 171

G

Guanina. Sulla fermentazione della guanina . . . . . Pag. 104

K

Kalkstickstoff. Nuove prove di concimazione con Kalkstickstoff „ 150

I

Idrolisi. Dissociazioni idrolitiche in solventi diversi dall'acqua „ 182
Imidi. Elettrolisi delle imidi . . . . . „ 35
Indolenine. Sulla formola delle indolenine . . . . . „ 152
Iodio. Equivalente elettrochimico dello jodio . . . . . „ 185
Ipogeico acido. Sull'acido 2-3 ipogeico . . . . . „ 21
Iridio. Sui composti solfocianici dell'iridio . . . . . „ 79
Isosuccinico etere. Azione dell'etere isosuccinico sull'anilina, p-toluidina e p-aminofenoli . . . . . „ 35

L

Lupanina. Azione del calore sul cloridrato di d-lupanina e sulla d- ed i-lupanina . . . . . „ 136
Lupanina. Relazioni eventuali di composizione e di costituzione della d-lupanina e della i-lupanina con la sparteina . . „ 138

M

Manganese. Intorno alla determinazione di piccole quantità di manganese . . . . . „ 121
Meta-xilene. Sull'ossidazione del 4-6 nitroamino 1-3 metaxilene „ 50
Metil-indolo. Azione del cloruro di solforile sull'α-metilindolo . „ 19

N

Naftalica anidride. Sopra alcuni derivati solfonici dell'anidride naftalica . . . . . Pag. 177
Naftolo-β. Sulla reazione fra β-naftolo, formaldeide ed idrossilammina . . . . . „ 144
Nitriti. Titolazione dei nitriti per mezzo dei sali cerici . . „ 49
Nitro-eteri. Per la sintesi dei nitro-eteri . . . . . „ 80
Note di Laboratorio . . . . . „ 150
Nucleone. Sulla presenza del nucleone nei vegetali . . . „ 53

O

Osotriazolo. Sintesi di alcuni derivati alogenici dell'osotriazolo . „ 62
Ossiazocomposti. Riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli a mezzo della fenilidrazina . . . . . „ 113
Ossiimidoeteri. Elettrosintesi nel gruppo degli ossi-imidoeteri . „ 108
Ossipiridine. Ossipiridine dall'acido pirameconico e dal maltolo „ 41
Ossonio. Sull'ossigeno tetravalente e su una nuova classe di composti dell'ossonio. . . . . „ 43

P

Periodico acido. Sulla basicità dell'acido periodico . . . „ 8
Pernitroso-composti. Contributo alla costituzione del gruppo N^2O^2 dei pernitroso-composti . . . . . „ 33
Persolfati. Riduzione dei persolfati a mezzo dell'acido ossalico e loro titolazione volumetrica . . . . . „ 71
Picrati. Sui picrati ed altri prodotti di addizione di composti non saturi . . . . . „ 34
Piombati. Sulla costituzione di alcuni piombati . . . . „ 17
Piperonal. Azione dello joduro di magnesio-propile sul piperonal. „ 127
Piperonilico acido. Posizione dei gruppi NO^2 ed NH^2 nei mononitro ed amino derivati dell'aldeide e dell'acido piperonilico „ 126
Pirazoloni. Sopra una reazione di condensazione dei pirazoloni. „ 124
Pirrolo. Nuove ricerche sul monocloro- e sul monoclorotribromopirrolo . . . . . „ 8

R

Rodaninico acido. Prodotti di condensazione dell'acido rodaninico con le aldeidi . . . . . Pag. 178

S

Salicilglicuronico acido. Su di una nuova combinazione che l'acido salicilico subisce nell'organismo . . . . . „ 161
Salicilico acido. Sul riconoscimento e determinazione dell'acido salicilico nelle sostanze alimentari . . . . . „ 53
Saponificazione. Sulla saponificazione di un etere polibasico . „ 164
Siliciuri. I siliciuri di ferro . . . . . „ 180
Solanina. Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina. „ 119
Solanina. Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina. „ 128
Solanina. Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina. „ 156
Solanun sodomaeum. Sui prodotti che si estraggono dal solanum sodomaeum . . . . . „ 115
Solanum sodomaeum. Sulla sostanza grassa e sulla solanina del solanum sodomaeum . . . . . „ 159
Solanum sodomaeum. Sulla solanina del solanum sodomaeum . „ 159
Solfati. Nuovo processo rapido ed esatto per la determinazione dei solfati e sali di bario . . . . . „ 122
Solfocianuri. Sull'impiego dei solfocianuri nella concimazione . „ 183
Solfuri metallici. Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici. . . . . „ 183

T

Tallio. Su alcune nuove relazioni di analogia fra tallio ed alluminio . . . . . „ 70
Tellurio. Equivalente elettrochimico del tellurio . . . . „ 5
Tiofene. Sopra il dosamento del tiofene. . . . . „ 179
Triacetico acido. Sul lattone dell'acido triacetico . . . . „ 23
Trinitrobenzolo. Composti di addizione del trinitrobenzolo . . „ 189

U

Uranato ammonico. Sulle proprietà dell'uranato ammonico . . „ 9
Uranio. Sui solfati uranosi . . . . . „ 98
Urico acido. Sulla determinazione quantitativa dell'acido urico nell'orina col metodo di Arthand e Butte notificato da Gautrelet . . . . . „ 34

V

Valenza. Sopra la cosidetta regola di valenza dei sali polibasici „ 80

Main Library of Chemistry
and Chemical Engineering

NON-CIRCULATING

NON-CIRCULATING

Stanford University Library
Stanford, California

In order that others may use this book, please return it as soon as possible, but not later than the date due.